

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/068584 A1

(51) 国際特許分類⁷: **C09K 11/59**, 11/08, 11/62, 11/64, 11/66, 11/79, H01L 33/00, H01S 5/18, 5/323

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000726

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 14 日 (14.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-009768 2004 年 1 月 16 日 (16.01.2004) JP
特願2004-009769 2004 年 1 月 16 日 (16.01.2004) JP
特願2004-009770 2004 年 1 月 16 日 (16.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬戸 孝俊 (SETO, Takatoshi) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 木島 直人 (KIJIMA, Naoto) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 吉野 正彦 (YOSHINO, Masahiko) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 三上 昌義 (MIKAMI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 茂岩 統之 (SHIGEIWA,

Motoyuki) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 伊村 宏之 (IMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒1076012 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 1 2 階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

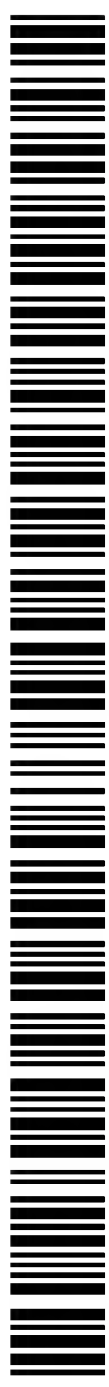
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOSPHOR AND INCLUDING THE SAME, LIGHT EMITTING APPARATUS, ILLUMINATING APPARATUS AND IMAGE DISPLAY

(54) 発明の名称: 蛍光体、及びそれを用いた発光装置、照明装置ならびに画像表示装置

(57) Abstract: A highly efficient red light emitting phosphor and white phosphor for use in displays and illuminating equipment capable of highly efficient light emission by joint use with a light source of near-ultraviolet to visible region light emission. There is provided a phosphor comprising a crystal phase with specified chemical composition.

(57) 要約: 本発明の課題は、近紫外～可視領域発光の光源と組み合わせて高効率に発光するディスプレイや照明に供するための高効率赤色発光蛍光体及び白色蛍光体を提供することである。本発明は、特定の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体に関する。



WO 2005/068584 A1

明 細 書

蛍光体、及びそれを用いた発光装置、照明装置ならびに画像表示装置

<技術分野>

本発明は、近紫外～可視領域の光を発する発光体とこの光を吸収し、より長波長の可視光を発する蛍光体を組み合わせて得られる高効率の発光装置及び蛍光体自身に関する。

<背景技術>

ディスプレイ及び照明に必須な白色光は光の加算混合原理により青、緑、赤色の発光を組み合わせによって得るのが一般的である。ディスプレイでは色度座標上の広い範囲の色を効率よく再現するために、青、緑、赤の発光体はできるだけ発光強度が高いこと、色純度がよいことが必要である。一般照明においては高い発光効率と用途によっては照らされた物体の色が自然光により照らされたときと同様に見えること、いわゆる演色性が高いことが必要となる。代表的な照明である蛍光ランプでは励起源として水銀の放電による波長 254 nm の紫外線を主に用い、人間の目にとって感度の高い 450, 540, 610 nm の発光をもたらす三種類の蛍光体を混合して使用し、演色性の高い照明を実現している。しかしながら励起光の波長が近紫外～可視領域の場合には発光効率の高い蛍光体が開発されていないのが現状である。特にこの波長範囲の励起光に対して赤色蛍光体の発光効率が青、緑に比べて低く、性能の優れた赤色蛍光体の開発が望まれている。なお前記の 450, 540, 610 nm の中でいずれか二つまたは三つの発光が一つの蛍光体から得られれば三種類の蛍光体を混合するのに比べ調合工程が簡素化し性能の安定が期待されるが実現していない。

近紫外～可視領域発光の光源と組み合わせて青、緑、赤色の発光をする各種の蛍光体の特許文献 1 に例示されている。この中でアルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体は青、および赤色に発光すると記述されており、また特許文献 2 には、 Eu^{2+}

で付活した (Ba, Ca, Sr, Mg) - Si - O系において Ba, Ca のみの場合 505 nm に発光、Sr が加わると 580 nm に発光波長が移動するなどと記載されている。非特許文献 1 には (Ba, Ca, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu, Mn に関する報告がある。また非特許文献 2 では Ba₃MgSi₂O₈:Eu, Mn が 442, 505, 620 nm に発光ピークを有し、結晶構造は merwinite であると記載されている。

〔特許文献 1〕

特表 2004-505470 号公報

〔特許文献 2〕

特表 2004-501512 号公報

〔非特許文献 1〕

J. Electrochem. Soc., Vol. 115, No 7, 733~738 (1968)

〔非特許文献 2〕

Appl. Phys. Lett., Vol. 84, No. 15, 2931~2933 (2004)

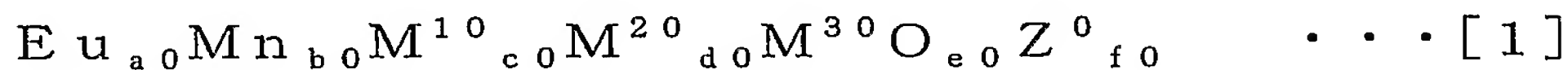
<発明の開示>

近紫外～可視領域発光の光源と組み合わせて高効率に発光するディスプレイや照明に供するための高効率赤色発光蛍光体及び白色蛍光体の開発を目的とする。

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、新規な組成でかつ特定の結晶構造を持つアルカリ土類シリケート蛍光体が近紫外～可視領域の励起光に対し赤色または白色光を高効率に発光することを見出し、本発明を完成した。

具体的には、Eu および Mn で付活された Ba と Ca を含有する M₂SiO₄ 型の珪酸塩を見出し、本発明に到達した。特に、本発明の赤色蛍光体は発光ピーク波長が 590-620 nm 内にあるため、明るく感じられる赤みを発するという特徴を備えている。

即ち、本発明は、下記一般式〔1〕、〔2〕または〔3〕の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体をその第一の要旨とし、350～430nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、下記一般式〔1〕、〔2〕または〔3〕の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体であることを特徴とする発光装置をその第二の要旨とする。

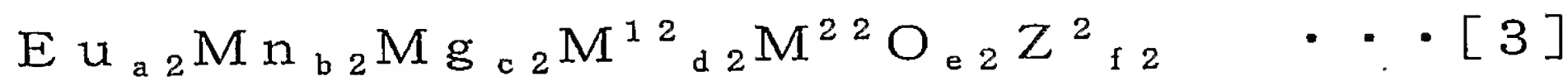


(但し、 M^{1_0} は、2価の元素であって、Ba, Ca, Srからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を85mol%以上含み、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.1以上0.9以下である。 M^{2_0} は、1価、3価、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 M^{3_0} は、SiおよびGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、 Z^0 は、-1価、-2価の元素、H、Nからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 a_0 は0.001 $\leq a_0 \leq 0.6$ 、 b_0 は0 $< b_0 \leq 0.7$ 、 c_0 , d_0 は0 $\leq d_0 / (c_0 + d_0) \leq 0.2$ 、 a_0 , b_0 , c_0 , d_0 は1.8 $\leq (a_0 + b_0 + c_0 + d_0) \leq 2.2$ 、 e_0 , f_0 は0 $\leq f_0 / (e_0 + f_0) \leq 0.035$ 、および3.6 $\leq (e_0 + f_0) \leq 4.4$ を満足する数である。)



(但し、 M^{1_1} は、1価の元素、Eu, Mn, Mgを除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、Ba, Ca, Srの合計が占める割合が40mol%以上であり、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.2以上0.9以下である。 M^{2_1} は、SiおよびGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、 Z^1 は、-1価、-2価の元素、H、Nからなる群から

選ばれる少なくとも1種の元素である。 a_1 は $0.001 \leq a_1 \leq 0.8$ 、 b_1 は $0 < b_1 \leq 0.8$ 、 c_1 、 d_1 は $0 < c_1 / (c_1 + d_1) \leq 0.2$ 、 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 は $1.8 \leq (a_1 + b_1 + c_1 + d_1) \leq 2.2$ 、 e_1 、 f_1 は $0 \leq f_1 / (e_1 + f_1) \leq 0.035$ 、および $3.6 \leq (e_1 + f_1) \leq 4.4$ を満足する数である。）



(但し、 M^{12} は、1価の元素、 $E u$ 、 $M n$ 、 $M g$ を除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、 $B a$ 、 $C a$ 、 $S r$ の合計が占める割合が40mol%以上であり、 $B a$ と $C a$ の合計に対する $C a$ の割合（モル比）が0.2未満である。 M^{22} は、 $S i$ および $G e$ を合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、 Z^2 は、-1価、-2価の元素、 H 、 N からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 a_2 は $0.01 < a_2 \leq 0.8$ 、 b_2 は $0 < b_2 \leq 0.8$ 、 c_2 、 d_2 は $0 < c_2 / (c_2 + d_2) \leq 0.2$ 、または $0.3 \leq c_2 / (c_2 + d_2) \leq 0.8$ 、 a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 は $1.8 \leq (a_2 + b_2 + c_2 + d_2) \leq 2.2$ 、 e_2 、 f_2 は $0 \leq f_2 / (e_2 + f_2) \leq 0.035$ 、および $3.6 \leq (e_2 + f_2) \leq 4.4$ を満足する数である。）

本発明によれば、輝度が高く、明るい色調から深い色調までの赤色又は白色蛍光体を得られ、かつ、演色性の高い可視光を効率良く発する発光装置を提供することができる。

<図面の簡単な説明>

図1は、面発光型GaN系ダイオードに膜状蛍光体を接触又は成型させた発光装置の一例を示す図である。

図2は、本発明中の蛍光体と、第1の発光体（350～430nm発光体）と

から構成される発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。

図 3 は、本発明の面発光照明装置の一例を示す模式的断面図である。

図 4 は、G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m の光の照射を受けたときの実施例 A - 3 の蛍光体の発光スペクトルである。

図 5 は、G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m の光の照射を受けたときの実施例 A - 4 の蛍光体の発光スペクトルである。

図 6 は、ピーク群の半値幅を測定する方法を表した図である。

図 7 は、実施例 A - 8 の蛍光体の X 線回折測定結果を示す。

図 8 は、G a N 系発光ダイオードの近紫外領域の主波長である 4 0 0 n m の光で実施例 A - 8、実施例 A - 9、実施例 A - 1 0、ならびに実施例 A - 1 1 の蛍光体をそれぞれ励起したときの発光スペクトルである。

図 9 は、G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m の光の照射を受けたときの実施例 B - 2 の蛍光体の発光スペクトルである。

図 1 0 は、実施例 B - 3 の蛍光体の X 線回折測定結果を示す。

図 1 1 は、G a N 系発光ダイオードの近紫外領域の主波長である 4 0 0 n m の光で実施例 B - 3、実施例 B - 4、実施例 B - 5、ならびに実施例 B - 6 の蛍光体をそれぞれ励起したときの発光スペクトルである。

図 1 2 は、G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m の光の照射を受けたときの実施例 C - 3 の蛍光体の発光スペクトルである。

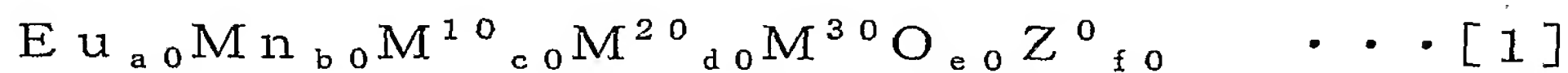
図 1 3 は、G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m の光の照射を受けたときの実施例 C - 4 の蛍光体の発光スペクトルである。

なお、図中の符号は、それぞれ、1 は第 2 の発光体、2 は面発光型 G a N 系 L D、3 は基板、4 は発光装置、5 はマウントリード、6 はインナーリード、7 は第 1 の発光体（3 5 0 ~ 4 3 0 n m の発光体）、8 は本発明中の蛍光体を含有させた樹脂部、9 は導電性ワイヤー、1 0 はモールド部材、1 1 は発光素子を組み込んだ面発光照明装置、1 2 は保持ケース、1 3 は発光装置、1 4 は拡散板を示している。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本発明は、下記一般式〔1〕～〔3〕の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体であり、そして、下記一般式〔1〕～〔3〕の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体と、それに350～430nmの光を照射させるための発光源とを有する発光装置である。



まず、一般式〔1〕について説明する。

式〔1〕中の M^{10} は、2価の元素であって、Ba, Ca, Srからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を85mol%以上含み、BaとCaの合計に対するCaの割合（モル比）が0.1以上0.9以下である。即ち、その大部分又は全部がBa, Ca, Srからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素からなるものである。その他の2価の元素としては、性能を損なわない範囲で含むことができ、V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, Sm, Tm, Yb, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Pb等があげられ、これらの元素群から選ばれる少なくとも1種を合計で M^{10} 中15mol%以下の割合で含有してもよい。この中でもV, Zn, Mo, Sn, Sm, Tm, Yb, W, Pb等は、性能に影響しにくく、合計で M^{10} 中15mol%以下の割合で含有させることができる。

式〔1〕中の M^{10} において、BaとCaの合計に対するCaの割合（モル比）は、0.1以上0.9以下であるが、赤色又は白色の発光強度等の面から、BaとCaのモル比の合計に対するCaのモル比の下限としては、0.2以上である

ことが好ましく、上限としては、0.8以下であることが好ましく、BaとCaの合計が M^{10} 中に占める割合が70mol%以上であることが好ましく、90mol%以上であることがより好ましく、100mol%であることが更に好ましい。

式[1]中の M^{20} は、1価、3価、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、例えば、Li, Na, K, Rb, Cs, B, Al, Ga, In, P, Sb, Bi, Ta, Nb, Rhや、Y, Sc等の3価希土類元素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。 M^{10} 中の2価の元素及び付活元素 Eu^{2+} と Mn^{2+} の焼成時の固体内拡散による珪酸塩の結晶化を助ける意味で、 M^{20} 中の元素として1価、3価、5価の元素を少量導入することが出来る。 M^{20} 構成元素は、主に M^{10} サイトを置換する元素からなり、 M^{10} と M^{20} の合計モル数に対する M^{20} のモル数の比である $d0 / (c0 + d0)$ が、 $0 \leq d0 / (c0 + d0) \leq 0.2$ であるが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 $0 \leq d0 / (c0 + d0) \leq 0.1$ が好ましく、 $d0 / (c0 + d0) = 0$ がより好ましい。

式[1]中の M^{30} は、SiおよびGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表すが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 M^{30} がSiを80mol%以上含むことが好ましく、 M^{30} がSiからなることがより好ましい。Si, Ge以外の4価の元素としては、Zn, Ti, Hf等が挙げられ、赤色又は白色の発光強度等の点から、性能を損なわない範囲でこれらを含んでいてもよい。

式[1]中の Z^0 は、-1価、-2価の元素、H、Nからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、例えば、酸素と同じ-2価の元素であるS, Se, Te以外に-1価であるF, Cl, Br, I等であってもよいし、OH基が含有されていてもよいし、酸素基が一部ON基やN基に変わっていてもよい。また、 Z^0 は、蛍光性能には影響が少ない程度、即ち、不純物レベルの対全元素比約2mol%以下で含まれていてもよい。これは、(Z^0 +酸素原子)に対する Z^0 のモル比としては0.035以下に相当する。よって、(Z^0 +酸素原子)に対する Z^0 のモル比である $f0 / (e0 + f0)$ の範囲は $0 \leq f0 / (e0 + f0) \leq 0.035$ であり、蛍光体の性能の点から、 $f0 / (e0 + f0) \leq 0.01$ が

好ましく、通常使用においては $f_0 / (e_0 + f_0) = 0$ が好ましい。

式 [1] 中の Eu モル比 a_0 については、 a_0 は、 $0.001 \leq a_0 \leq 0.6$ を満足する数であるが、発光中心イオン Eu^{2+} のモル比 a_0 が小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、多すぎても、濃度消光や温度消光と呼ばれる現象によりやはり発光強度が小さくなる傾向があるため、下限としては、 $0.005 \leq a_0$ が好ましく、 $0.02 \leq a_0$ がより好ましく、上限としては、 $a_0 \leq 0.5$ がより好ましい。

式 [1] 中の Mn モル比 b_0 は、赤色発光とするか白色発光とするかを左右する因子であり、 b_0 が 0 の場合、赤色ピークが得られず、青もしくは青緑ピークのみであるが、 b_0 が小さな正の値をとると、青、緑ピークに赤色ピークが現れ、全体として白色発光となり、 b_0 がより大きな正の値をとると、青、緑ピークがほとんど消失し、赤色ピークが主となる。 b_0 の範囲は、赤色蛍光体又は白色蛍光体として、 b_0 は $0 < b_0 \leq 0.7$ である。蛍光体が励起光源の照射を受けて励起した Eu^{2+} のエネルギーが Mn^{2+} に移動し、 Mn^{2+} が赤色発光しているものと考えられ、主に M^{10} と M^{20} の組成によってエネルギー移動の程度が多少異なるので、 M^{10} と M^{20} の組成によって赤色蛍光体から白色蛍光体に切り替わる b_0 の境界値が多少異なる。それゆえ、赤色発光と白色発光の b_0 の良好な範囲を厳密に区別できないが、白色蛍光体としては、 $0 < b_0 \leq 0.2$ が好ましく、 $0.02 \leq b_0 \leq 0.2$ がより好ましく、赤色蛍光体としては、 $0.05 \leq b_0 \leq 0.7$ が好ましく、 $0.1 \leq b_0 \leq 0.6$ がより好ましい。

前記一般式 [1] の結晶相 $\text{Eu}_{a_0}\text{Mn}_{b_0}\text{M}^{10}_{c_0}\text{M}^{20}_{d_0}\text{M}^{30}_{e_0}\text{O}_{f_0}\text{Z}_{g_0}$ においては、 Eu^{2+} と Mn^{2+} は 2 価元素からなる M^{10} に置換され、 M^{30} は主に Si で占められ、アニオンは主に酸素であり、 M^{20} は主元素である 2 価、4 価元素以外の 1 価、3 価、5 価からなり、その基本組成は、 $(\text{M}^{10} + \text{M}^{20})$ 、 M^{30} 、酸素原子の総モル比がそれぞれ 2, 1, 4 のものであるが、カチオン欠損やアニオン欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、Si が主に占める M^{30} の全モル比を化学式上で 1 と固定したときに、 $(\text{M}^{10} + \text{M}^{20})$ のモル比 $(a_0 + b_0 + c_0 + d_0)$ は、 $1.8 \leq (a_0 + b_0 + c_0 + d_0) \leq 2.2$

の範囲であり、中でも $(a_0 + b_0 + c_0 + d_0) = 2$ であることが好ましい。
又、アニオン側のサイトの全モル比である $(e_0 + f_0)$ は、通常、 $3.6 \leq (e_0 + f_0) \leq 4.4$ の範囲であり、中でも、 $e_0 = 4$ 、かつ $f_0 = 0$ であることが好ましい。

本発明で使用する蛍光体は、前記一般式 [1] に示されるような M^{1+} 源、 M^{2+} 源、 M^{3+} 源、及び、付活元素である Eu と Mn の元素源化合物を下記の (A) 又は (B) の混合法により調製した混合物を加熱処理して焼成することにより製造することができる。

(A) ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉砕と、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを合わせた乾式混合法。

(B) 粉砕機、又は、乳鉢と乳棒等を用いて、水等を加えてスラリー状態又は溶液状態で、粉砕機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等により混合し、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。

これらの混合法の中で、特に、付活元素の元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式法が好ましく、又、加熱処理法としては、蛍光体と反応性の低い材料を使用した坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常 $750 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、10分～24時間、加熱することによりなされる。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

尚、前記加熱雰囲気としては、付活元素が発光に寄与するイオン状態（価数）を得るために必要な雰囲気が選択される。本発明における2価のEuとMn等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下が好ましいが、一酸化炭素や水素を含む還元雰囲気下がより好ましく、カーボンが雰囲気中に存在すると更に好ましい。具体的にはカーボンヒーター炉による加熱、

還元雰囲気下でカーボン製の坩堝等容器を使用した加熱、還元雰囲気中にカーボンビーズ等を共存させた加熱などによって達成される。

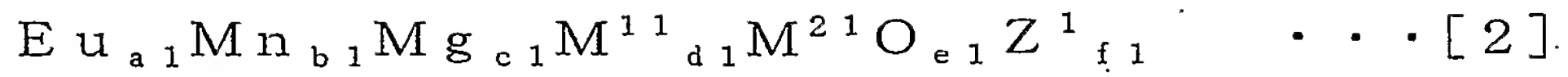
又、ここで、 M^{10} 源、 M^{20} 源、 M^{30} 源、及び、付活元素の元素源化合物としては、 M^{10} 、 M^{20} 、 M^{30} 、及び、付活元素の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、複合酸化物への反応性、及び、焼成時における NO_x 、 SO_x 等の非発生性等を考慮して選択される。

M^{10} として挙げられている前記Ba、Ca、Srについて、それらの M^{10} 源化合物を具体的に例示すれば、Ba源化合物としては、BaO、 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $BaCO_3$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $BaSO_4$ 、 $Ba(OCO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Ba(OCOCH_3)_2$ 、 $BaCl_2$ 等が、又、Ca源化合物としては、CaO、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Ca(OCO)_2 \cdot H_2O$ 、 $Ca(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$ 、 $CaCl_2$ 等が、又、Sr源化合物としては、SrO、 $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $SrCO_3$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $SrSO_4$ 、 $Sr(OCO)_2 \cdot H_2O$ 、 $Sr(OCOCH_3)_2 \cdot 0.5H_2O$ 、 $SrCl_2$ 等がそれぞれ挙げられる。

M^{30} として挙げられている前記Si、Geについて、それらの M^{30} 源化合物を具体的に例示すれば、Si源化合物としては、 SiO_2 、 H_4SiO_4 、 $Si(OCOCH_3)_4$ 等が、又、Ge源化合物としては、 GeO_2 、 $Ge(OH)_4$ 、 $Ge(OCOCH_3)_4$ 、 $GeCl_4$ 等がそれぞれ挙げられる。

更に、付活元素として挙げられている前記EuとMnについて、その元素源化合物を具体的に例示すれば、 Eu_2O_3 、 $Eu_2(SO_4)_3$ 、 $Eu_2(OCO)_6$ 、 $EuCl_2$ 、 $EuCl_3$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 $Mn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mn(OCOCH_3)_3 \cdot nH_2O$ 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 等が挙げられる。

次に、下記一般式〔2〕について説明する。



式〔2〕中の M^{11} は、1価の元素、Eu, Mn, Mgを除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、Ba, Ca, Srの合計が占める割合が40mol%以上であり、BaとCaの合計に対するCaの割合（モル比）が0.2以上0.9以下という条件を満たすものである。Ba, Ca, Sr以外の元素を具体的に述べると、1価の元素としては、Li, Na, K, Rb, Cs等が挙げられ、2価の元素としては、V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, Sm, Tm, Yb, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Pb等が挙げられ、3価の元素としては、B, Al, Ga, In等や、Y, Sc等の希土類元素が挙げられ、5価の元素としては、P, Sb, Biが挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、2価の元素においてはV, Zn, Mo, Sn, Sm, Tm, Yb, W, Pbは性能に影響しにくい。

M^{11} 中2価の元素及び付活元素 Eu^{2+} と Mn^{2+} の焼成時の固体内拡散による珪酸塩の結晶化を助ける意味で、1価、3価、5価の元素を合計20mol%以内で導入しても良い。赤色又は白色の発光強度等の面から、BaとCaの合計に対するCaの割合（モル比）が0.2以上0.8以下であることが好ましい。赤色又は白色の発光強度等の面から、Ba, Ca, Srの合計が占める割合が80mol%以上であることが好ましく、Ba, Caの合計が占める割合が80mol%以上であることがより好ましく、Ba, Ca, Srの合計が占める割合が100mol%であることが更に好ましい。

式〔2〕中の M^{21} は、SiおよびGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表すが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 M^{21} がSiを80mol%以上含むことが好ましく、 M^{21} がSiからなることがより好ましい。Si, Ge以外の4価の元素としては、Zn, Ti, Hf等が挙げられ、赤色又は白色の発光強度等の点から、性能を損なわない範囲でこれらを含んでもよい。

式〔2〕中の Z^1 は、 -1 価、 -2 価の元素、H、Nからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、例えば、酸素と同じ -2 価の元素であるS、Se、Te以外に -1 価であるF、Cl、Br、I等であってもよいし、OH基が含有されていてもよいし、酸素基が一部ON基やN基に変わっていてもよい。また、 Z^1 は、蛍光性能には影響が少ない程度、即ち、不純物レベルの対全元素比約2 mol %以下で含まれていてもよい。これは、(Z^1 +酸素原子)に対する Z^1 のモル比としては0.035以下に相当する。よって、(Z^1 +酸素原子)に対する Z^1 のモル比である $f_1 / (e_1 + f_1)$ の範囲は $0 \leq f_1 / (e_1 + f_1) \leq 0.035$ であり、蛍光体の性能の点から、 $f_1 / (e_1 + f_1) \leq 0.01$ が好ましく、 $f_1 / (e_1 + f_1) = 0$ がより好ましい。

式〔2〕中のEuモル比 a_1 については、 a_1 は、 $0.001 \leq a_1 \leq 0.8$ を満足する数であるが、発光中心イオン Eu^{2+} のモル比 a_1 が小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、多すぎても、濃度消光や温度消光と呼ばれる現象によりやはり発光強度が小さくなる傾向があるため、下限としては、 $0.005 \leq a_1$ が好ましく、 $0.02 \leq a_1$ がより好ましく、上限としては、 $a_1 \leq 0.5$ がより好ましい。

式〔2〕中のMnモル比 b_1 は、赤色発光とするか白色発光とするかを左右する因子であり、 b_1 が0の場合、赤色ピークが得られず、青もしくは青緑ピークのみであるが、 b_1 が小さな正の値をとると、青、緑ピークに赤色ピークが現れ、全体として白色発光となり、 b_1 がより大きな正の値をとると、青、緑ピークがほとんど消失し、赤色ピークが主となる。 b_1 の範囲は、赤色蛍光体又は白色蛍光体として、 b_1 は $0 < b_1 \leq 0.8$ である。蛍光体が励起光源の照射を受けて励起した Eu^{2+} のエネルギーが Mn^{2+} に移動し、 Mn^{2+} が赤色発光しているものと考えられ、主に M^{11} と M^{21} の組成によってエネルギー移動の程度が多少異なるので、 M^{11} と M^{21} の組成によって赤色蛍光体から白色蛍光体に切り替わる b_1 の境界値が多少異なる。それゆえ、赤色発光と白色発光の b_1 の良好な範囲を厳密に区別できないが、白色蛍光体としては、 $0 < b_1 \leq 0.15$ が好ましく、 $0.01 \leq b_1 \leq 0.15$ がより好ましく、赤色蛍光体としては、 $0.03 \leq b_1 \leq$

0.8が好ましく、 $0.06 \leq b_1 \leq 0.4$ がより好ましい。

式[2]中のMgは、2価元素が主である M^{1+} に置換され、Mgと M^{1+} の合計モル数に対するMgのモル数の割合である $c_1 / (c_1 + d_1)$ が、 $0 < c_1 / (c_1 + d_1) \leq 0.2$ であるが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 $0 < c_1 / (c_1 + d_1) \leq 0.7$ が好ましい。

前記一般式[2]の結晶相 $Eu_{a_1}Mn_{b_1}Mg_{c_1}M^{1+}_{d_1}M^{2+}_{e_1}Z^{1+}_{f_1}$ においては、 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} は主に2価元素からなる M^{1+} に置換され、 M^{2+} は主にSiとGeで占められ、アニオンは主に酸素であり、その基本組成は、 M^{1+} 、 M^{2+} 、酸素原子の総モル比がそれぞれ2, 1, 4のものであるが、カチオン欠損やアニオン欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、SiとGeが主に占める M^{2+} の全モル比を化学式上で1と固定したときに、 $(M^{1+} + Eu + Mn + Mg)$ のモル比 $(a_1 + b_1 + c_1 + d_1)$ は、 $1.8 \leq (a_1 + b_1 + c_1 + d_1) \leq 2.2$ の範囲であり、好ましくは1.9以上2.1以下であり、より好ましくは $(a_1 + b_1 + c_1 + d_1) = 2$ である。又、アニオン側のサイトの全モル比である $(e_1 + f_1)$ は、 $3.6 \leq (e_1 + f_1) \leq 4.4$ の範囲であり、好ましくは3.8以上4.2以下であり、より好ましくは $e_1 = 4$ 、かつ $f_1 = 0$ である。

本発明で使用する蛍光体は、前記一般式[2]に示されるような M^{1+} 源、 M^{2+} 源、Mg源、及び、付活元素であるEuとMnの元素源化合物を下記の(A)又は(B)の混合法により調製した混合物を加熱処理して焼成することにより製造することができる。

(A) ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉碎と、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを合わせた乾式混合法。

(B) 粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いて、水等を加えてスラリー状態又は溶液状態で、粉碎機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等により混合し、噴霧乾燥、

加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。

これらの混合法の中で、特に、付活元素の元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式法が好ましく、又、加熱処理法としては、蛍光体と反応性の低い材料を使用した坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常 $750 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $900 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度で、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、10分～24時間、加熱することによりなされる。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

尚、前記加熱雰囲気としては、付活元素が発光に寄与するイオン状態（価数）を得るために必要な雰囲気が選択される。本発明における2価のEuとMn等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下が好ましいが、一酸化炭素や水素を含む還元雰囲気下がより好ましく、カーボンが雰囲気中に存在すると更に好ましい。具体的にはカーボンヒーター炉による加熱、還元雰囲気下でカーボン製の坩堝等容器を使用した加熱、還元雰囲気中にカーボンビーズ等を共存させた加熱などによって達成される。

又、ここで、 M^{11} 源、 M^{21} 源、Mg源、及び、付活元素の元素源化合物としては、 M^{11} 、 M^{21} 、Mg、及び、付活元素の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、複合酸化物への反応性、及び、焼成時における NO_x 、 SO_x 等の非発生性等を考慮して選択される。

M^{11} として挙げられている前記Ba、Ca、Srについて、それらの M^{11} 源化合物を具体的に例示すれば、Ba源化合物としては、BaO、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}(\text{OCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 BaCl_2 等が、又、Ca源化合物としては、CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 等が、又、

Sr 源化合物としては、SrO、Sr(OH)₂・8H₂O、SrCO₃、Sr(NO₃)₂、SrSO₄、Sr(OCO)₂・H₂O、Sr(OCOCH₃)₂・0.5H₂O、SrCl₂等がそれぞれ挙げられる。

M²¹として挙げられている前記Si、Geについて、それらのM²¹源化合物を具体的に例示すれば、Si源化合物としては、SiO₂、H₄SiO₄、Si(OCOCH₃)₄等が、又、Ge源化合物としては、GeO₂、Ge(OH)₄、Ge(OCOCH₃)₄、GeCl₄等がそれぞれ挙げられる。

Mgについて、Mg源化合物を具体的に例示すれば、MgO、Mg(OH)₂、MgCO₃、Mg(OH)₂・3MgCO₃・3H₂O、Mg(NO₃)₂・6H₂O、MgSO₄、Mg(OCO)₂・2H₂O、Mg(OCOCH₃)₂・4H₂O、MgCl₂等がそれぞれ挙げられる。

更に、付活元素として挙げられる前記EuとMnについて、その元素源化合物を具体的に例示すれば、Eu₂O₃、Eu₂(SO₄)₃、Eu₂(OCO)₆、EuCl₂、EuCl₃、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnO、Mn(OH)₂、MnCO₃、Mn(OCOCH₃)₂・2H₂O、Mn(OCOCH₃)₃・nH₂O、MnCl₂・4H₂O等が挙げられる。

次に、下記一般式〔3〕について説明する。



式〔3〕中のM¹²は、1価の元素、Eu、Mn、Mgを除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、Ba、Ca、Srの合計が占める割合が40mol%以上であり、BaとCaの合計に対するCaの割合（モル比）が0.2未満という条件を満たすものである。

Ba、Ca、Sr以外の元素を具体的に述べると、1価の元素としては、Li、

Na, K, Rb, Cs等が挙げられ、2価の元素としては、V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, Sm, Tm, Yb, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Pb等が挙げられ、3価の元素としては、B, Al, Ga, In等や、Y, Sc等の希土類元素が挙げられ、5価の元素としては、P, Sb, Bi等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、2価の元素においては、V, Zn, Mo, Sn, Sm, Tm, Yb, W, Pbは性能に影響しにくい。

M^{12} 中2価の元素及び付活元素 Eu^{2+} と Mn^{2+} の焼成時の固体内拡散による珪酸塩の結晶化を助ける意味で、1価、3価、5価の元素を合計20mol%以内で導入しても良い。

深みのある赤色成分等の面では、BaとCaの合計に対するCaの割合（モル比）が0.1未満が好ましく、0がより好ましい。赤色又は白色の発光強度等の面から、Ba, Ca, Srの合計が占める割合が80mol%以上であることが好ましく、Ba, Caの合計が占める割合が80mol%以上であることがより好ましく、Ba, Ca, Srの合計が占める割合が100mol%であることが更に好ましい。

式[3]中の M^{22} は、SiおよびGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表すが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 M^{22} がSiを80mol%以上含むことが好ましく、 M^{22} がSiからなることがより好ましい。Si, Ge以外の4価の元素としては、Zn, Ti, Hf等が挙げられ、赤色又は白色の発光強度等の点から、性能を損なわない範囲でこれらを含んでもよい。

式[3]中の Z^2 は、-1価、-2価の元素、H、Nからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、例えば、酸素と同じ-2価の元素であるS, Se, Te以外に-1価であるF, Cl, Br, I等であってもよいし、OH基が含有されていてもよいし、酸素基が一部ON基やN基に変わっていてもよい。また、 Z^2 は、蛍光性能には影響が少ない程度、即ち、不純物レベルの対全元素比約2mol%以下で含まれていてもよい。これは、(Z^2 +酸素原子)に対する Z^2 のモル比としては0.035以下に相当する。よって、(Z^2 +酸素原子)に対する

Z^2 のモル比である $f^2 / (e^2 + f^2)$ の範囲は $0 \leq f^2 / (e^2 + f^2) \leq 0.035$ であり、蛍光体の性能の点から、 $f^2 / (e^2 + f^2) \leq 0.01$ が好ましく、より好ましくは $f^2 / (e^2 + f^2) = 0$ である。

式 [3] 中の E_u モル比 a^2 については、 a^2 は、 $0.01 < a^2 \leq 0.8$ を満足する数である。発光中心イオン E_u^{2+} のモル比 a^2 が小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.01 以上である。一方、多すぎても、濃度消光や温度消光と呼ばれる現象によりやはり発光強度が小さくなる傾向がある。上限としては、 $a^2 \leq 0.5$ がより好ましい。

式 [3] 中の M_n モル比 b^2 は、赤色発光とするか白色発光とするかを左右する因子であり、 b^2 が 0 の場合、赤色ピークが得られず、青もしくは青緑ピークのみであるが、 b^2 が小さな正の値をとると、青、緑ピークに赤色ピークが現れ、全体として白色発光となり、 b^2 がより大きな正の値をとると、青、緑ピークが非常に小さくなり、赤色ピークが主となる。 b^2 の範囲は、赤色蛍光体又は白色蛍光体として、 $0 < b^2 \leq 0.8$ である。蛍光体が励起光源の照射を受けて励起した E_u^{2+} のエネルギーが M_n^{2+} に移動し、 M_n^{2+} が赤色発光しているものと考えられ、主に M^{12} と M^{22} の組成によってエネルギー移動の程度が多少異なるので、 M^{12} と M^{22} の組成によって赤色蛍光体から白色蛍光体に切り替わる b^2 の境界値が多少異なる。それゆえ、赤色発光と白色発光の b^2 の良好な範囲を厳密に区別できないが、赤色、白色を含めた発光色の強度等の面から、 $0.002 \leq b^2 \leq 0.6$ がより好ましく、 $0.005 \leq b^2 \leq 0.4$ が更に好ましい。なお、本発明において「白色」とは、広義に解釈されるものとし、発光スペクトルにおいて、2つ以上の極大値が存在し、それぞれが広帯域発光ピークであることを意味する。

式 [3] 中の M_g は、2価元素が主である M^{12} に置換され、 M_g と M^{12} の合計モル数に対する M_g のモル数の割合である $c^2 / (c^2 + d^2)$ が、 $0 < c^2 / (c^2 + d^2) \leq 0.2$ 、または $0.3 \leq c^2 / (c^2 + d^2) \leq 0.8$ である

が、赤色又は白色の発光強度等の面から、 $0 < c^2 / (c^2 + d^2) \leq 0.7$ が好ましい。

前記一般式〔3〕の結晶相 $E u_{a^2} M n_{b^2} M g_{c^2} M^{1^2}_{d^2} M^{2^2} O_{e^2} Z^{2^2}_{f^2}$ においては、 $E u^{2+}$ 、 $M n^{2+}$ 、 $M g^{2+}$ は主に2価元素からなる M^{1^2} に置換され、 M^{2^2} は主にSiとGeで占められ、アニオンは主に酸素であり、その基本組成は、 M^{1^2} 、 M^{2^2} 、酸素原子の総モル比がそれぞれ2，1，4のものであるが、カチオン欠損やアニオン欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、SiとGeが主に占める M^{2^2} の全モル比を化学式上で1と固定したときに、 $(M^{1^2} + E u + M n + M g)$ のモル比 $(a^2 + b^2 + c^2 + d^2)$ は、 $1.8 \leq (a^2 + b^2 + c^2 + d^2) \leq 2.2$ の範囲であり、好ましくは1.9以上2.1以下であり、 $(a^2 + b^2 + c^2 + d^2) = 2$ であることがより好ましい。又、アニオン側のサイトの全モル比である $(e^2 + f^2)$ は、 $3.6 \leq (e^2 + f^2) \leq 4.4$ の範囲であり、 $e^2 = 4$ 、かつ $f^2 = 0$ であることがより好ましい。

本発明で使用する蛍光体は、前記一般式〔3〕に示されるような M^{1^2} 源、 M^{2^2} 源、Mg源、及び、付活元素であるEuとMnの元素源化合物を下記の(A)又は(B)の混合法により調製した混合物を加熱処理して焼成することにより製造することができる。

(A) ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉砕と、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを合わせた乾式混合法。

(B) 粉砕機、又は、乳鉢と乳棒等を用いて、水等を加えてスラリー状態又は溶液状態で、粉砕機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等により混合し、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。

これらの混合法の中で、特に、付活元素の元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式法が好ましく、又、加熱処理法としては、蛍光体と反応性の低い材料を

使用した坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常 $750 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $900 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度で、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、10分～24時間、加熱することによりなされる。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

尚、前記加熱雰囲気としては、付活元素が発光に寄与するイオン状態（価数）を得るために必要な雰囲気が選択される。本発明における2価のEuとMn等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下が好ましいが、一酸化炭素や水素を含む還元雰囲気下がより好ましく、カーボンが雰囲気中に存在すると更に好ましい。具体的にはカーボンヒーター炉による加熱、還元雰囲気下でカーボン製の坩堝等容器を使用した加熱、還元雰囲気中にカーボンビーズ等を共存させた加熱などによって達成される。

又、ここで、 M^{12} 源、 M^{22} 源、Mg源、及び、付活元素の元素源化合物としては、 M^{12} 、 M^{22} 、Mg、及び、付活元素の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、砒酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、複合酸化物への反応性、及び、焼成時における NO_x 、 SO_x 等の非発生性等を考慮して選択される。

M^{12} として挙げられている前記Ba、Ca、Srについて、それらの M^{12} 源化合物を具体的に例示すれば、Ba源化合物としては、BaO、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}(\text{OCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 BaCl_2 等が、又、Ca源化合物としては、CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 等が、又、Sr源化合物としては、SrO、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrSO_4 、 $\text{Sr}(\text{OCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCl_2 等がそれぞれ挙げられる。

M^{22} として挙げられている前記Si、Geについて、それらの M^{22} 源化合物を具体的に例示すれば、Si源化合物としては、 SiO_2 、 H_4SiO_4 、 $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ 等が、又、Ge源化合物としては、 GeO_2 、 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ge}(\text{O}$

$\text{COCH}_3)_4$ 、 GeCl_4 等がそれぞれ挙げられる。

Mg について、 Mg 源化合物を具体的に例示すれば、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 MgCl_2 等がそれぞれ挙げられる。

更に、付活元素として挙げられる前記 Eu と Mn について、その元素源化合物を具体的に例示すれば、 Eu_2O_3 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{OCO})_6$ 、 EuCl_2 、 EuCl_3 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

本出願の発明者らは上記組成範囲にくわえて特定の結晶構造を有する蛍光体がありわけ発光強度が高いことを見出し、本発明を完成した。結晶構造の定義には結晶系や空間群などを用いて行うことが一般的であるが、本発明における結晶相は組成の変化に伴う結晶構造の歪み（微妙な構造変化）により結晶系、空間群の変化が生じるため一義的な構造定義を行うことが出来ない。そこで発光に寄与する結晶相を特定するのに必要なX線回折パターンを開示する。通常X線回折パターンにより二つの化合物の結晶構造が同じであることを特定するにはその結晶構造に基づく最強回折ピークを含め6本程度の回折ピークの角度（ 2θ ）が一致すればよい。しかしながら本願発明の化合物のように構成元素比が異なる場合には結晶構造が同一でも回折ピークの角度がシフトするため具体的な回折ピークの角度を数値として定義することができない。そこで本発明者らはブラッグの式を用いて算出される回折ピークの面間隔に着目し、以下の表示方法で回折ピークの角度範囲を特定した。

ブラッグの式

$$d = \lambda / \{ 2 \times \sin(\theta) \} \cdots (\text{式1})$$

$$\theta = \arcsin \{ \lambda / (2 \times d) \} \cdots (\text{式2})$$

d : 面間隔 (\AA)

θ : ブラッグ角 ($^{\circ}$)

λ : $\text{Cu K}\alpha$ の X 線波長 = 1.54184 \AA

なお、(式 2) は (式 1) を変形したものである。基準回折ピークの面間隔範囲を $4.17 \text{ \AA} \sim 3.95 \text{ \AA}$ と規定すると、(式 2) より回折角 (2θ) の範囲は $21.3^{\circ} \sim 22.5^{\circ}$ となる。

観測された基準回折ピークの角度 (θ_0) より基準回折ピークの面間隔 (d_0) は (式 1) より下記の (式 3) となる。

$$d_0 = \lambda / \{2 \times \sin(\theta_0)\} \cdots (\text{式 3})$$

基準回折ピーク以外の 5 本のピークを低角度側から P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 、 P_5 としそれぞれのピークが出現する角度範囲を順に R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 とする。

P_1 が出現する角度範囲 R_1 は、次のように定まる。基準回折ピーク由来の面間隔 (d_0) の 0.720 倍の面間隔を有する回折面とし、構造のひずみに伴う面間隔の偏位を 1.5% とすると角度範囲 R_1 の開始角度 (R_{1s}) および終了角度 (R_{1e}) は (式 1) より次のように導かれる。

$$R_{1s} : 2 \times \arcsin \{ \lambda / (2 \times d_0 \times 0.720 \times 1.015) \}$$

$$R_{1e} : 2 \times \arcsin \{ \lambda / (2 \times d_0 \times 0.720 \times 0.985) \}$$

それぞれに (式 3) を代入すると以下のようになる。

$$R_{1s} : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 1.015) \}$$

$$R_{1e} : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 0.985) \}$$

以下同様に P_2 、 P_3 、 P_4 、 P_5 が出現する角度範囲を基準回折ピーク由来の面間隔に対して 0.698 倍、 0.592 倍、 0.572 倍、 0.500 倍と定義し、

構造のひずみに伴う面間隔の偏位は一律 1.5% とすると各角度範囲は下記の通りとなる。

$$R2s : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 1.015) \}$$

$$R2e : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 0.985) \}$$

$$R3s : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 1.015) \}$$

$$R3e : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 0.985) \}$$

$$R4s : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 1.015) \}$$

$$R4e : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 0.985) \}$$

$$R5s : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 1.015) \}$$

$$R5e : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 0.985) \}$$

すなわち、得られた X 線回折測定結果について基準ピーク P0 から P5 までの各ピークが上記の角度範囲に出現することを確認することによって本発明に言う特定の結晶構造が存在することが確認できる。この結晶相は非特許文献 1 及び非特許文献 2 に述べられている *merwinite* とは異なる結晶相である。上記角度範囲 R1 ~ R5 はより好ましくは構造のひずみに伴う面間隔の偏位は一律 1.0% とする下記の通りである。

$$R1 : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 0.990) \}$$

$$R2 : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 0.990) \}$$

$$R3 : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 0.990) \}$$

$$R4 : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 0.990) \}$$

$$R5 : 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 0.990) \}$$

本発明を特徴づける前記結晶相を作成する方法は限定されるものではないが、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以下の小粒径の原料を用い、特にシリカは水分を含まない原料を使用し、焼成前に組成が不均一と見られる局所的な凝集物が存在しないこと、またカーボン製の坩堝を使用し、還元雰囲気中で焼成することによって所望の結晶相を得ることができる。

以上述べたように本発明で得られた発光強度の高い蛍光体はいずれも前述した特定の結晶相を含むことが明らかとなったことから Ba、Sr、Ca、Mg となる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含むアルカリ土類珪酸塩の結晶相を有する蛍光体であって、前述の特定の結晶相を含むことを特徴とする蛍光体であるといえる。

本発明において、前記蛍光体に光を照射する第 1 の発光体は、波長 $350 - 430\text{ nm}$ の光を発生する。好ましくは波長 $350 - 430\text{ nm}$ の範囲にピーク波長を有する光を発生する発光体を使用する。第 1 の発光体の具体例としては、発光ダイオード (LED) またはレーザーダイオード (LD) 等を挙げることができる。消費電力が良く少ない点でより好ましくはレーザーダイオードである。その中で、GaN 系化合物半導体を使用した、GaN 系 LED や LD が好ましい。なぜなら、GaN 系 LED や LD は、この領域の光を発する SiC 系 LED 等と比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、 20 mA の電流負荷に対し、通常 GaN 系は SiC 系の 100 倍以上の発光強度を有する。GaN 系 LED や LD においては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層、GaN 発光層、または $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有しているものが好ましい。GaN 系 LED においては、それらの中で $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましく、GaN 系 LD においては、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層と GaN 層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。なお、上記において $X + Y$ の値は通常 $0.8 \sim 1.2$ の範囲の値である。GaN 系 LED において、これら発光層に Zn や Si をドーピングしたものやドーパント無しのもので発

光特性を調節する上で好ましいものである。GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、および基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型の Al_xGa_yN 層、GaN層、または In_xGa_yN 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが発光効率が高く、好ましく、さらにヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが発光効率がさらに高く、より好ましい。

本発明においては、面発光型の発光体、特に面発光型GaN系レーザーダイオードを第1の発光体として使用することは、発光装置全体の発光効率を高めることになるので、特に好ましい。面発光型の発光体とは、膜の面方向に強い発光を有する発光体であり、面発光型GaN系レーザーダイオードにおいては、発光層等の結晶成長を制御し、かつ、反射層等をうまく工夫することにより、発光層の縁方向よりも面方向の発光を強くすることができる。面発光型のものを使用することによって、発光層の縁から発光するタイプに比べ、単位発光量あたりの発光断面積が大きくとれる結果、第2の発光体の蛍光体にその光を照射する場合、同じ光量で照射面積を非常に大きくすることができ、照射効率を良くすることができるので、第2の発光体である蛍光体からより強い発光を得ることができる。

第1の発光体として面発光型のものを使用する場合、第2の発光体を膜状とするのが好ましい。その結果、面発光型の発光体からの光は断面積が十分大きいので、第2の発光体をその断面の方向に膜状とすると、第1の発光体からの蛍光体への照射断面積が蛍光体単位量あたり大きくなるので、蛍光体からの発光の強度をより大きくすることができる。

また、第1の発光体として面発光型のものを使用し、第2の発光体として膜状のものをを用いる場合、第1の発光体の発光面に、直接膜状の第2の発光体を接触させた形状とするのが好ましい。ここでいう接触とは、第1の発光体と第2の発光体とが空気や気体を介さないでぴたりと接している状態をつくることを言う。その結果、第1の発光体からの光が第2の発光体の膜面で反射されて外にしみ出るという光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

本発明の発光装置の一例における第1の発光体と第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図を図1に示す。図1中の1は、前記蛍光体を有する膜状の第2の発光体、2は第1の発光体としての面発光型GaN系LED、3は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、LED2と第2の発光体1とそれぞれ別個に作成し、それらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させても良いし、LED2の発光面上に第2の発光体を製膜（成型）させても良い。これらの結果、LED2と第2の発光体1とを接触した状態とすることができる。

第1の発光体からの光や第2の発光体からの光は通常四方八方に向いているが、第2の発光体の蛍光体の粉を樹脂中に分散させると、光が樹脂の外に出る時にその一部が反射されるので、ある程度光の向きを揃えられる。従って、効率の良い向きに光をある程度誘導できるので、第2の発光体として、前記蛍光体の粉を樹脂中へ分散したものを使用するのが好ましい。また、蛍光体を樹脂中に分散させると、第1の発光体からの光の第2の発光体への全照射面積が大きくなるので、第2の発光体からの発光強度を大きくすることができるという利点も有する。この場合に使用できる樹脂としては、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等各種のものが挙げられるが、蛍光体粉の分散性が良い点で好ましくはシリコン樹脂、もしくはエポキシ樹脂である。

第2の発光体の粉を樹脂中に分散させる場合、当該第2の発光体の粉と樹脂の全体に対するその粉の重量比は、通常10～95%、好ましくは20～90%、さらに好ましくは30～80%である。蛍光体が多すぎると粉の凝集により発光効率が低下することがあり、少なすぎると今度は樹脂による光の吸収や散乱のため発光効率が低下することがある。

本発明の発光装置は、波長変換材料としての前記蛍光体と、350～430nmの光を発生する発光素子とから構成されてなり、前記蛍光体が発光素子の発する350～430nmの光を吸収して、使用環境によらず演色性が良く、かつ、高強度の可視光を発生させることのできる発光装置であり、発光装置を構成する、本発明の結晶相を有する蛍光体は、350～430nmの光を発生する第1の発

光体からの光の照射により、赤色又は白色を表す波長領域に発光している。そして、本発明の発光装置は、バックライト光源、信号機などの発光源、又、カラー液晶ディスプレイ等の画像表示装置や面発光等の照明装置等の光源に適している。

本発明の発光装置を図面に基づいて説明すると、図2は、第1の発光体（350－430nm発光体）と第2の発光体とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図であり、4は発光装置、5はマウントリード、6はインナーリード、7は第1の発光体（350－430nmの発光体）、8は第2の発光体としての蛍光体含有樹脂部、9は導電性ワイヤー、10はモールド部材である。

本発明の一例である発光装置は、図2に示されるように、一般的な砲弾型の形態をなし、マウントリード5の上部カップ内には、Ga₂N系発光ダイオード等からなる第1の発光体（350－430nm発光体）7が、その上に、蛍光体をシリコン樹脂、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダーに混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより第2の発光体として形成された蛍光体含有樹脂部8で被覆されることにより固定されている。一方、第1の発光体7とマウントリード5、及び第1の発光体7とインナーリード6は、それぞれ導電性ワイヤー9で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂等によるモールド部材10で被覆、保護されてなる。

又、この発光素子1を組み込んだ面発光照明装置11は、図3に示されるように、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース12の底面に、多数の発光装置13を、その外側に発光装置13の駆動のための電源及び回路等（図示せず。）を設けて配置し、保持ケース12の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板14を発光の均一化のために固定してなる。

そして、面発光照明装置11を駆動して、発光素子13の第1の発光体に電圧を印加することにより350－430nmの光を発光させ、その発光の一部を、第2の発光体としての蛍光体含有樹脂部における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板14を透過して、図面上方に出射され、保持ケース12の拡散板14面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

<実施例>

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例A-1)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が0.64:0.96:0.2:0.2:1)を白金容器中で混合し、乾燥後、4%の水素を含む窒素ガス流下1050℃で2時間加熱することにより焼成し、蛍光体Ba_{0.64}Ca_{0.96}Eu_{0.2}Mn_{0.2}SiO₄(第2の発光体に用いる蛍光体)を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、後述の比較例A-2の発光ピークの強度を100としたときの、発光ピークの強度(以下、相対強度、という)、及び半値幅を示す。本蛍光体が、半値幅が十分広く、良好な演色性を与え、かつ、ピーク波長が590-620nm内にある浅い赤色を発光するので、明るく感じられる赤みを発することがわかる。

(比較例A-1)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、SiO₂のモル比が0.72:1.08:0.2:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例A-1と同様にして蛍光体Ba_{0.72}Ca_{1.08}Eu_{0.2}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、

相対強度、及び半値幅を示す。実施例A-1の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例A-2)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が1.6 : 0.2 : 0.2 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例A-1と同様にして蛍光体Ba_{1.6}Eu_{0.2}Mn_{0.2}SiO₄を製造した。Ga N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例A-1の組成においてCaが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例A-3)

Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ca(NO₃)₂・4H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が1.6 : 0.2 : 0.2 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例A-1と同様にして蛍光体Ca_{1.6}Eu_{0.2}Mn_{0.2}SiO₄を製造した。Ga N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例A-1の組成においてBaが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(実施例A-2)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシ

リカ (SiO_2) の懸濁液 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が $0.84 : 0.56 : 0.3 : 0.3 : 1$) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 A-1 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.84}\text{Ca}_{0.56}\text{Eu}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{SiO}_4$ を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1 に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。本蛍光体が、半値幅が十分広く、良好な演色性を与え、かつ、ピーク波長が $590 - 620\text{nm}$ 内にある浅い赤色を発光するので、明るく感じられる赤みを発することがわかる。

(実施例 A-3)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が $0.75 : 0.5 : 0.3 : 0.45 : 1$) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 A-1 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.5}\text{Eu}_{0.3}\text{Mn}_{0.45}\text{SiO}_4$ を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。図 4 にその発光スペクトルを示す。発光スペクトル上で励起光源の影響を取り除くため、 420nm 以下の光をカットするフィルターを導入して測定している。表-1 に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。本蛍光体が、半値幅が十分広く、良好な演色性を与え、かつ、ピーク波長が $590 - 620\text{nm}$ 内にある浅い赤色を発光するので、明るく感じられる赤みを発することがわかる。

表-1

実施例又は比較例	蛍光体の化学組成	発光ピークの波長 (nm)	発光ピークの相対強度	発光ピークの半値幅 (nm)	Mnのモル比	BaとCaの合計に対するCaの割合 (モル比)
実施例A-1	Ba _{0.64} Ca _{0.96} Eu _{0.2} Mn _{0.2} SiO ₄	605	108	80	0.2	0.6
実施例A-2	Ba _{0.84} Ca _{0.56} Eu _{0.3} Mn _{0.3} SiO ₄	603	75	79	0.3	0.4
実施例A-3	Ba _{0.75} Ca _{0.5} Eu _{0.3} Mn _{0.45} SiO ₄	607	36	79	0.45	0.4
比較例A-1	Ba _{0.72} Ca _{1.08} Eu _{0.2} SiO ₄	448	99	104	0	0.6
比較例A-2	Ba _{1.6} Eu _{0.2} Mn _{0.2} SiO ₄	509	100	62	0.2	0
比較例A-3	Ca _{1.6} Eu _{0.2} Mn _{0.2} SiO ₄	512	25	85	0.2	1

(実施例 A-4)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が1.11 : 0.74 : 0.06 : 0.09 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 A-1と同様にして蛍光体Ba_{1.11}Ca_{0.74}Eu_{0.06}Mn_{0.09}SiO₄を製造した。Ga N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400 nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。

図5にその発光スペクトルを示す。表-2に、色を表す色度座標のx値、y値、最大ピークの波長、後述の比較例 A-5の蛍光体の最大ピークの強度を100とした場合の、本蛍光体の最大ピークの強度(以下、最大ピークの相対強度、という)、及び、発光スペクトル中、赤成分がどの程度存在するかを知る目安となる最大ピークの強度に対する600 nmでの強度の割合、ならびにピーク群の半値幅を示す。青・緑・赤成分がともに十分存在し、スペクトル幅が非常に広く、演色性が高い白色発光となっていることがわかる。

なお、最大ピークとは、発光スペクトル中に複数のピークが存在する場合、最も強度の高いピークのことを指し、単ピークの場合は、それを指す。また、ピーク群の半値幅とは、発光スペクトルがどれだけ幅広く分布していて、どれだけ演色性が高いかを知る目安となるものであり、図6の如く、スペクトル中最大ピークの強度の、半分以上の強度を有する波長領域の幅の総和と定義する。例えば、図6では、ピーク群の半値幅は、幅Bと幅Cの総和となる。

(実施例 A-5)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が0.68 : 1.02 : 0.2 : 0.1 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施

例A-1と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.68}\text{Ca}_{1.02}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$ を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、色度座標の x 値、 y 値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する 600nm での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。赤成分が十分存在し、スペクトル幅が非常に広く、演色性が高い白色発光となっていることがわかる。

(比較例A-4)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO_2)の懸濁液($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が $0.72:1.08:0.2:1$)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例A-1と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.72}\text{Ca}_{1.08}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$ を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、色度座標の x 値、 y 値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する 600nm での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。実施例A-5の組成において Mn が添加されないと、白色スペクトルとならないことがわかる。

(比較例A-5)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO_2)の懸濁液($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が $1.7:0.2:0.1:1$)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例A-1と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$ を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、色度座標の x 値、 y 値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する 600nm

での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。実施例 A-5 の組成において Ca が添加されないと、白色スペクトルとならないことがわかる。

(比較例 A-6)

Ca (NO₃)₂ · 4 H₂O の水溶液、Eu (NO₃)₃ · 6 H₂O の水溶液、Mn (NO₃)₂ · 6 H₂O の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO₂) の懸濁液 (Ca (NO₃)₂ · 4 H₂O、Eu (NO₃)₃ · 6 H₂O、Mn (NO₃)₂ · 6 H₂O、SiO₂ のモル比が 1.7 : 0.2 : 0.1 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 A-1 と同様にして蛍光体 Ca_{1.7}Eu_{0.2}Mn_{0.1}SiO₄ を製造した。Ga N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2 に、色度座標の x 値、y 値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する 600 nm での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。実施例 A-5 の組成において Ba が添加されないと、白色スペクトルとならないことがわかる。

(実施例 A-6)

Ba (NO₃)₂ の水溶液、Ca (NO₃)₂ · 4 H₂O の水溶液、Eu (NO₃)₃ · 6 H₂O の水溶液、Mn (NO₃)₂ · 6 H₂O の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO₂) の懸濁液 (Ba (NO₃)₂、Ca (NO₃)₂ · 4 H₂O、Eu (NO₃)₃ · 6 H₂O、Mn (NO₃)₂ · 6 H₂O、SiO₂ のモル比が 0.93 : 0.62 : 0.3 : 0.15 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 A-1 と同様にして蛍光体 Ba_{0.93}Ca_{0.62}Eu_{0.3}Mn_{0.15}SiO₄ を製造した。Ga N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2 に、色度座標の x 値、y 値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する 600 nm での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。赤成分が十分存在し、スペクトル幅が非常に広く、演色性が高い白色発光となっていることがわかる。

(実施例A-7)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Zn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、Zn(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が1.133:0.378:0.189:0.2:0.1:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例A-1と同様にして蛍光体Ba_{1.133}Ca_{0.378}Zn_{0.189}Eu_{0.2}Mn_{0.1}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、色度座標のx値、y値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する600nmでの強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。赤成分が十分存在し、スペクトル幅が非常に広く、演色性が高い白色発光となっていることがわかる。

表－2

実施例又は比較例	蛍光体の化学組成	色度座標		最大ピークの波長 (nm)	最大ピークの相対強度	600nm での強度/最大ピークでの強度	ピーク群の半値幅 (nm)	Mn のモル比	Ba と Ca の合計に対する Ca の割合 (モル比)
		x	y						
実施例 A－4	$\text{Ba}_{1.11}\text{Ca}_{0.74}\text{Eu}_{0.06}\text{Mn}_{0.09}\text{SiO}_4$	0.346	0.34	597	157	0.984	208	0.09	0.4
実施例 A－5	$\text{Ba}_{0.68}\text{Ca}_{1.02}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$	0.375	0.37	597	115	0.997	194	0.1	0.6
実施例 A－6	$\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.62}\text{Eu}_{0.3}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4$	0.351	0.353	600	89	1	206	0.15	0.4
実施例 A－7	$\text{Ba}_{1.133}\text{Ca}_{0.378}\text{Zn}_{0.189}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$	0.363	0.37	598	60	1	193	0.1	0.25
比較例 A－4	$\text{Ba}_{0.72}\text{Ca}_{1.08}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	0.19	0.229	448	110	0.12	104	0	0.6
比較例 A－5	$\text{Ba}_{1.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$	0.167	0.527	504	100	0.042	63	0.1	0
比較例 A－6	$\text{Ca}_{1.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$	0.254	0.421	504	42	0.27	92	0.1	1

(実施例 A-8)

BaCO_3 , CaCO_3 , Eu_2O_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 のモル比が 1.08 : 0.72 : 0.075 : 0.05 : 1 となるように計量し、フラックスとして NH_4Cl を加えてボールミルで 1 時間混合した。この調合粉体をアルミナ坩堝にいれさらにこの坩堝ごとカーボン製坩堝に入れて 4 % の水素を含む窒素ガス流下 1200 °C で 6 時間加熱することにより蛍光体 $\text{Ba}_{1.08}\text{Ca}_{0.72}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を製造した。この蛍光体の X 線回折測定は以下の条件で行った。走査範囲内の回折角誤差が $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ 以下に光学調整された $\text{CuK}\alpha$ の X 線源からなるブラッグブレンターノ型の粉末 X 線回折装置を用い、かつ試料偏心に伴う回折角の誤差が標準シリコンの 111 ピークを用いて $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ 以下の角度再現性が保証される条件で粉末 X 線回折測定を実施した。また測定時に X 線の照射幅が試料の幅を超えないように発散スリットの発散角を調整し、回折ピーク位置（ピークトップ）及び回折強度（高さ）は固定スリットモードでの測定結果の値を読み取った。図 7 に X 線回折測定結果を示す。得られた蛍光体は請求の範囲第 6 項に記述した条件を満足していることが表-3 によって示され、前述した特定の相を含むことが確認された。GaN 系発光ダイオードの近紫外領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを図 8 に示した。発光スペクトル上で励起光源の影響を取り除くため、420 nm 以下の光をカットしている。本蛍光体の色度座標 x 及び y 値、発光ピーク波長、発光ピーク強度を表-4 に示した。

(実施例 A-9)

BaCO_3 , CaCO_3 , Eu_2O_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 のモル比が 1.35 : 0.45 : 0.075 : 0.05 : 1 となるように計量した以外は実施例 A-8 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.35}\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表-3 に X 線回折測定結果を示すが本例は請求項 6 の条件を満たしている。図 8 に発光スペクトル、表-4 に特性をまとめた。

(実施例A-10)

BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , Eu_2O_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 のモル比が 1.20 : 0.4 : 0.2 : 0.075 : 0.05 : 1 となるように計量した以外は実施例A-8と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.20}\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表-3にX線回折測定結果を示すが本例は請求項6の条件を満たしている。図8に発光スペクトル、表-4に特性をまとめた。

(実施例A-11)

BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , Eu_2O_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 のモル比が 1.08 : 0.36 : 0.36 : 0.075 : 0.05 : 1 となるように計量した以外は実施例A-8と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.08}\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.36}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表-3にX線回折測定結果を示すが本例は請求項6の条件を満たしている。図8に発光スペクトル、表-4に特性をまとめた。

表－3

実施例A－8

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.366	R1	29.537	30.148	30.061	78.1
強度	R2	30.490	31.122	30.864	100.0
54.5	R3	36.122	36.878	36.562	12.2
	R4	37.432	38.217	37.914	25.6
	R5	43.071	43.986	43.712	31.8

実施例A－9

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.553	R1	29.799	30.415	30.227	73.7
強度	R2	30.761	31.398	31.085	100.0
49.4	R3	36.446	37.209	36.666	17.6
	R4	37.767	38.560	38.130	26.6
	R5	43.463	44.387	43.857	28.4

実施例A－10

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.614	R1	29.884	30.502	30.331	93.0
強度	R2	30.849	31.488	31.173	100.0
51.3	R3	36.551	37.317	36.856	13.2
	R4	37.877	38.672	38.248	31.7
	R5	43.590	44.518	44.035	38.4

実施例A－11

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.702	R1	30.007	30.628	30.448	100.0
強度	R2	30.976	31.618	31.262	96.7
42.7	R3	36.512	37.276	37.243	16.3
	R4	38.035	38.834	38.381	29.4
	R5	43.775	44.706	44.197	32.2

表－４

実施例	蛍光体の化学組成	色度座標		発光ピーク波長 (nm)	発光ピーク強度 (任意目盛)
		x	y		
実施例 A－８	$\text{Ba}_{1.08}\text{Ca}_{0.72}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.461	0.414	605	113
実施例 A－９	$\text{Ba}_{1.35}\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.537	0.389	601	251
実施例 A－１０	$\text{Ba}_{1.20}\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.538	0.415	605	175
実施例 A－１１	$\text{Ba}_{1.08}\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.36}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.541	0.427	613	113

(実施例 B－１)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO_2)の懸濁液($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が1.133:0.378:0.189:0.2:0.1:1)を白金容器中で混合し、乾燥後、4%の水素を含む窒素ガス流下1050℃で2時間加熱することにより焼成し、蛍光体 $\text{Ba}_{1.133}\text{Ca}_{0.378}\text{Mg}_{0.189}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$ (第2の発光体に用いる蛍光体)を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表－５に、その発光ピークの波長、後述の比較例B－３の発光ピークの強度を100としたときの発光ピークの強度(以下、相対強度、という)、及び半値幅を示す。本蛍光体が、半値幅が十分広く、良好な演色性を与え、かつ、ピーク波長が590－620nm内にある浅い赤色を発光するので、明るく感じられる赤みを発することがわかる。

(比較例 B－１)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシ

リカ (SiO_2) の懸濁液 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が 1.2 : 0.4 : 0.2 : 0.2 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 B-1 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$ を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-5 に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例 B-1 の組成において Mn が添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例 B-2)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が 0.72 : 1.08 : 0.2 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 B-1 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.72}\text{Ca}_{1.08}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$ を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-5 に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。 Mn 成分又は Mg 成分がない結晶では赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例 B-3)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が 1.6 : 0.2 : 0.2 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 B-1 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$ を製造した。 GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-5 に、その発光ピークの波長、相

対強度、及び半値幅を示す。結晶中にMnが含まれていても、Ca又はMgがないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例B-4)

Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ca(NO₃)₂・4H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が1.6 : 0.2 : 0.2 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例B-1と同様にして蛍光体Ca_{1.6}Eu_{0.2}Mn_{0.2}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-5に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中にMnが含まれていても、Ba又はMgがないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例B-5)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が0.587 : 1.173 : 0.2 : 0.04 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例B-1と同様にして蛍光体Ba_{0.587}Mg_{1.173}Eu_{0.2}Mn_{0.04}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-5に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中において、CaがBaに対して適当量存在しないと、ピーク波長が620nmを超えてしまい、明るく感じられる赤みを出すことができないことがわかる。

表-5

実施例又は 比較例	蛍光体の化学組成	発光ピーク の波長 (nm)	発光ピーク の相対強度	発光ピーク の半値幅 (nm)	Mnの モル比	Eu,Mnを除く 2価,1価,3価, 5価元素の 合計に対する Mgの割合 (モル比)	BaとCaの 合計に対する Caの割合 (モル比)
実施例B-1	$\text{Ba}_{1.133}\text{Ca}_{0.378}\text{Mg}_{0.189}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$	602	147	73	0.1	0.11	0.25
比較例B-1	$\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	496	183	122	0	0.11	0.25
比較例B-2	$\text{Ba}_{0.72}\text{Ca}_{1.08}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	448	99	104	0	0	0.60
比較例B-3	$\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$	509	100	62	0.2	0	0.00
比較例B-4	$\text{Ca}_{1.6}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$	512	25	85	0.2	0	1.00
比較例B-5	$\text{Ba}_{0.587}\text{Mg}_{1.173}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$	630	94	74	0.04	0.67	0.00

(実施例 B-2)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が1.173:0.391:0.196:0.2:0.04:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例B-1と同様にして蛍光体Ba_{1.173}Ca_{0.391}Mg_{0.196}Eu_{0.2}Mn_{0.04}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。図9にその発光スペクトルを示す。表-6に、色を表す色度座標のx値、y値、最大ピークの波長、後述の比較例B-7の蛍光体の最大ピークの強度を100とした場合の、本蛍光体の最大ピークの強度(以下、最大ピークの相対強度、という)、及び、発光スペクトル中、赤成分がどの程度存在するかを知る目安となる最大ピークの強度に対する600nmでの強度の割合、ならびにピーク群の半値幅を示す。青・緑・赤成分がともに十分存在し、スペクトル幅が非常に広く、演色性が高い白色発光となっていることがわかる。

なお、最大ピークとは、発光スペクトル中に複数のピークが存在する場合、最も強度の高いピークのことを指し、単ピークの場合は、それを指す。また、ピーク群の半値幅とは、発光スペクトルがどれだけ幅広く分布していて、どれだけ演色性が高いかを知る目安となるものであり、図6の如く、スペクトル中最大ピークの強度の、半分以上の強度を有する波長領域の幅の総和と定義する。

(比較例 B-6)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、SiO₂のモル比が1.2:

0.4 : 0.2 : 0.2 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 B-1 と同様にして蛍光体 $Ba_{1.2}Ca_{0.4}Mg_{0.2}Eu_{0.2}SiO_4$ を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-6 に、色度座標の x 値、y 値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する 600 nm での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。実施例 B-5 の組成において Mn が添加されないと、白色スペクトルとならないことがわかる。

(比較例 B-7)

$Ba(NO_3)_2$ の水溶液、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ の水溶液、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($Ba(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 SiO_2 のモル比が 0.72 : 1.08 : 0.2 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 B-1 と同様にして蛍光体 $Ba_{0.72}Ca_{1.08}Eu_{0.2}SiO_4$ を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-6 に、色度座標の x 値、y 値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する 600 nm での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。結晶中 Mn 又は Mg が存在しないと、白色スペクトルとならないことがわかる。

(比較例 B-8)

$Ba(NO_3)_2$ の水溶液、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の水溶液、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の水溶液、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($Ba(NO_3)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 SiO_2 のモル比が 0.587 : 1.173 : 0.2 : 0.04 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 B-1 と同様にして蛍光体 $Ba_{0.587}Mg_{1.173}Eu_{0.2}Mn_{0.04}SiO_4$ を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400

nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表－6に、色度座標のx値、y値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する600nmでの強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。結晶中において、CaがBaに対して適当量存在しないと、赤色ピークの方の波長が620nmを超えてしまい、明るく感じられる赤みを含まない可視光スペクトルが得られる。

表一 6

実施例又は 比較例	蛍光体の化学組成	色度座標		最大ピーク の波長 (nm)	最大ピーク の相対 強度	600nm での 強度/最大 ピークでの 強度	ピーク群の 半値幅 (nm)	Mn の モル比	Eu, Mn を除く 2 価, 1 価, 3 価, 5 価元素の 合計に対する Mg の割合 (モル比)	Ba と Ca の 合計に対する Ca の割合 (モル比)
		x	y							
実施例 B-2	$\text{Ba}_{1.173}\text{Ca}_{0.391}\text{Mg}_{0.196}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$	0.376	0.345	598	202	1	158	0.04	0.11	0.25
比較例 B-6	$\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	0.184	0.29	496	186	0.08	122	0	0.11	0.25
比較例 B-7	$\text{Ba}_{0.72}\text{Ca}_{1.08}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	0.19	0.229	448	100	0.12	104	0	0	0.60
比較例 B-8	$\text{Ba}_{0.587}\text{Mg}_{1.173}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$	0.455	0.291	630	96	0.56	74	0.04	0.67	0.00

(実施例 B-3)

BaCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Eu_2O_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 のモル比が 1.283 : 0.428 : 0.09 : 0.075 : 0.05 : 1 となるように計量し、フラックスとして NH_4Cl を加えてボールミルで 1 時間混合した。この調合粉体をアルミナ坩堝にいれさらにこの坩堝ごとカーボン坩堝に入れて 4 % の水素を含む窒素ガス流下 1200℃ で 6 時間加熱することにより蛍光体 $\text{Ba}_{1.283}\text{Ca}_{0.428}\text{Mg}_{0.09}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を製造した。この蛍光体の X 線回折測定は以下の条件で行った。走査範囲内の回折角誤差が $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ 以下に光学調整された $\text{CuK}\alpha$ の X 線源からなるブラッグブレンターノ型の粉末 X 線回折装置を用い、かつ試料偏心に伴う回折角の誤差が標準シリコンの 111 ピークを用いて $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ 以下の角度再現性が保証される条件で粉末 X 線回折測定を実施した。また測定時に X 線の照射幅が試料の幅を超えないように発散スリットの発散角を調整し、回折ピーク位置（ピークトップ）及び回折強度（高さ）は固定スリットモードでの測定結果の値を読み取った。図 10 に X 線回折測定結果を示す。得られた蛍光体は請求項 6 に記述した条件を満足していることが表 7 によって示され、前述した特定の相を含むことが確認された。GaN 系発光ダイオードの近紫外領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを図 11 に示した。発光スペクトル上で励起光源の影響を取り除くため、420 nm 以下の光をカットしている。本蛍光体の色度座標 x 及び y 値、発光ピーク波長、発光ピーク強度を表 8 に示した。

(実施例 B-4)

BaCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Eu_2O_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 のモル比が 1.215 : 0.405 : 0.180 : 0.075 : 0.05 : 1 となるように計量した以外は実施例 B-3 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.215}\text{Ca}_{0.405}\text{Mg}_{0.18}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表 7 に X 線回折測定結果を示すが本例請求項 6 の条件を満たしている。図 11 に発光スペクトル、表 8 に特性をまとめた。

(実施例 B-5)

BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , MgCO_3 , Eu_2O_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 のモル比が $0.855 : 0.285 : 0.57 : 0.09 : 0.075 : 0.05 : 1$ となるように計量した以外は実施例 B-3 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.855}\text{Ca}_{0.285}\text{Sr}_{0.57}\text{Mg}_{0.09}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表-7 に X 線回折測定結果を示すが本例請求の範囲第 6 項の条件を満たしている。図 11 に発光スペクトル、表-8 に特性をまとめた。

(実施例 B-6)

BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , MgCO_3 , Eu_2O_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 のモル比が $0.810 : 0.27 : 0.54 : 0.18 : 0.075 : 0.05 : 1$ となるように計量した以外は実施例 B-3 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.81}\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.54}\text{Mg}_{0.18}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表-7 に X 線回折測定結果を示すが本例は請求項 6 の条件を満たしていない。図 11 に発光スペクトル、表-8 に特性をまとめた。

表－ 7

実施例B－3

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.512	R1	29.741	30.356	30.222	88.0
強度	R2	30.701	31.337	31.108	100.0
67.5	R3	36.375	37.136	36.723	17.0
	R4	37.694	38.485	38.207	35.9
	R5	43.377	44.299	44.006	43.6

実施例B－4

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.761	R1	30.089	30.712	30.523	94.0
強度	R2	31.061	31.705	31.396	100.0
70.1	R3	36.806	37.577	37.049	18.7
	R4	38.141	38.943	38.528	32.4
	R5	43.898	44.833	44.346	41.1

実施例B－5

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.834	R1	30.191	30.816	30.641	72.8
強度	R2	31.167	31.813	31.572	100.0
27.5	R3	36.932	37.706	37.508	23.0
	R4	38.273	39.077	38.618	24.9
	R5	44.052	44.990	44.479	22.2

実施例B－6

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.764	R1	30.094	30.716	30.568	56.3
強度	R2	31.066	31.710	31.500	100.0
19.2	R3	36.811	37.582	37.433	16.2
	R4	38.147	38.948	38.544	19.1
	R5	43.905	44.839	44.405	15.8

表－８

実施例	蛍光体の化学組成	色度座標		発光ピーク波長 (nm)	発光ピーク強度 (任意目盛)
		x	y		
実施例 B－３	$\text{Ba}_{1.283}\text{Ca}_{0.428}\text{Mg}_{0.09}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.510	0.373	612	439
実施例 B－４	$\text{Ba}_{1.215}\text{Ca}_{0.405}\text{Mg}_{0.18}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.491	0.364	622	404
実施例 B－５	$\text{Ba}_{0.855}\text{Ca}_{0.285}\text{Sr}_{0.57}\text{Mg}_{0.09}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.528	0.429	623	143
実施例 B－６	$\text{Ba}_{0.81}\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.54}\text{Mg}_{0.18}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.499	0.421	629	100

(実施例 C－１)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が0.935:0.935:0.1:0.03:1)を白金容器中で混合し、乾燥後、4%の水素を含む窒素ガス流下1050℃で2時間加熱することにより焼成し、蛍光体Ba_{0.935}Mg_{0.935}Eu_{0.1}Mn_{0.03}SiO₄(第2の蛍光体に用いる蛍光体)を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表－９に、その発光ピークの波長、後述の比較例C－５の発光ピークの強度を100としたときの、発光ピークの強度(以下、相対強度、という)、及び半値幅を示す。本蛍光体が、強度と半値幅が十分大きいため、高い演色性を与える強い赤色光を発し、かつ、ピーク波長が615—645nmの領域内なので、鮮やかな深赤色光を発することがわかる。400nm励起におけるピーク波長630nmでの励起スペクトルの測定によれば、励起波長254nm、280nm、382nm、400nmにおける相対強度が、それぞれ、208、328、351、320であり、従来型の254nm励起での発光より400nm付近の励起での発光が1.5倍以上強く、本蛍光体がGaN系半導体の光源に対し非常に有利な蛍光体であることがわ

かる。

(比較例 C-1)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、SiO₂のモル比が0.95:0.95:0.1:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例C-1と同様にして蛍光体Ba_{0.95}Mg_{0.95}Eu_{0.1}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-9に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例C-1の組成においてMnが添加されない、と、赤色ピークが現れないことがわかる。

(実施例 C-2)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が0.623:1.247:0.1:0.03:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例C-1と同様にして蛍光体Ba_{0.623}Mg_{1.247}Eu_{0.1}Mn_{0.03}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-9に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。本蛍光体が、強度と半値幅が十分大きい、高い演色性を与える強い赤色光を発し、かつ、ピーク波長が615-645nmの領域内なので、鮮やかな深赤色光を発することがわかる。

(比較例 C-2)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が 0.633 : 1.267 : 0.1 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 C-1 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.633}\text{Mg}_{1.267}\text{Eu}_{0.1}\text{SiO}_4$ を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-9 に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例 C-2 の組成において Mn が添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(実施例 C-3)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル比が 0.587 : 1.173 : 0.2 : 0.04 : 1) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 C-1 と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.587}\text{Mg}_{1.173}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$ を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。図 12 にその発光スペクトルを示す。発光スペクトル上で励起光源の影響を取り除くため、420 nm 以下の光をカットするフィルターを導入して測定している。表-9 に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。本蛍光体が、強度と半値幅が十分大きいと、高い演色性を与える強い赤色光を発し、かつ、ピーク波長が 615—645 nm の領域内なので、鮮やかな深赤色光を発することがわかる。

(比較例 C-3)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 のモル

比が $0.6 : 1.2 : 0.2 : 1$) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 C-1 と同様にして蛍光体 $Ba_{0.6}Mg_{1.2}Eu_{0.2}SiO_4$ を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-9 に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例 C-3 の組成において Mn が添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例 C-4)

$Ba(NO_3)_2$ の水溶液、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の水溶液、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($Ba(NO_3)_2$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 、 SiO_2 のモル比が $1.7 : 0.2 : 0.1 : 1$) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 C-1 と同様にして蛍光体 $Ba_{1.7}Eu_{0.2}Mn_{0.1}SiO_4$ を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-9 に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中に Mn が含まれていても、Mg がないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例 C-5)

$Ba(NO_3)_2$ の水溶液、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ の水溶液、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の水溶液、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の水溶液、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の水溶液、およびコロイダルシリカ (SiO_2) の懸濁液 ($Ba(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 SiO_2 のモル比が $0.567 : 0.567 : 0.566 : 0.2 : 0.1 : 1$) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 C-1 と同様にして蛍光体 $Ba_{0.567}Ca_{0.567}Mg_{0.566}Eu_{0.2}Mn_{0.1}SiO_4$ を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-9 に、その発光ピーク

の波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中、C a の存在量がB a に対して多すぎると、ピーク波長が6 1 5 n m未満となってしまう、鮮やかな深赤色光を出すことができないことがわかる。

表一 9

実施例又は 比較例	蛍光体の化学組成	発光ピーク の波長 (nm)	発光ピーク の相対強度	発光ピーク の半値幅 (nm)	Euの モル比	Mnの モル比	Eu,Mnを除く 2価,1価,3価, 5価元素の 合計に対する Mgの割合 (モル比)	BaとCaの 合計に対する Caの割合 (モル比)
実施例C-1	$Ba_{0.935}Mg_{0.935}Eu_{0.1}Mn_{0.03}SiO_4$	630	320	74	0.1	0.03	0.5	0
実施例C-2	$Ba_{0.623}Mg_{1.247}Eu_{0.1}Mn_{0.03}SiO_4$	633	191	73	0.1	0.03	0.67	0
実施例C-3	$Ba_{0.587}Mg_{1.173}Eu_{0.2}Mn_{0.04}SiO_4$	630	127	74	0.2	0.04	0.67	0
比較例C-1	$Ba_{0.95}Mg_{0.95}Eu_{0.1}SiO_4$	442	246	117	0.1	0	0.5	0
比較例C-2	$Ba_{0.633}Mg_{1.267}Eu_{0.1}SiO_4$	443	162	97	0.1	0	0.67	0
比較例C-3	$Ba_{0.6}Mg_{1.2}Eu_{0.2}SiO_4$	438	323	42	0.2	0	0.67	0
比較例C-4	$Ba_{1.7}Eu_{0.2}Mn_{0.1}SiO_4$	504	122	63	0.2	0.1	0	0
比較例C-5	$Ba_{0.567}Ca_{0.567}Mg_{0.566}Eu_{0.2}Mn_{0.1}SiO_4$	602	100	95	0.2	0.1	0.33	0.5

(実施例 C-4)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が0.92:0.92:0.1:0.06:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例C-1と同様にして蛍光体Ba_{0.92}Mg_{0.92}Eu_{0.1}Mn_{0.06}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。図13にその発光スペクトルを示す。表-10に、590nm以上のピーク(赤成分のピーク)の波長と相対強度、及び590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色を表す色度座標のx値、y値を示す。ピーク波長が615nm—645nmの領域内にある深赤色成分が十分含まれ、かつ、青・緑成分も含まれた幅広いスペクトルが得られており、高い演色性を与え、かつ、色鮮やかな白色光発光となっていることがわかる。

なお、590nm未満の最大ピークとは、発光スペクトル中の590nm未満の領域において、複数のピークが存在する場合、最も強度の高いピークのことを指し、単ピークの場合は、それを指す。また、ピーク群の半値幅とは、発光スペクトルがどれだけ幅広く分布していて、どれだけ演色性が高いかを知る目安となるものであり、図6の如く、発光スペクトル中の最大ピークの強度の、半分以上の強度を有する波長領域の幅の総和と定義する。

(比較例 C-6)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、SiO₂のモル比が0.95:0.95:0.1:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例C-1と同様にして白色発光の蛍光体Ba_{0.95}Mg_{0.95}Eu_{0.1}SiO₄

を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-10に、赤成分のピークの波長と相対強度、590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標のx値、y値を示す。実施例C-4の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例C-7)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、SiO₂のモル比が1.2 : 0.2 : 0.4 : 0.2 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例C-1と同様にして蛍光体Ba_{1.2}Ca_{0.2}Mg_{0.4}Eu_{0.2}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-10に、赤成分のピークの波長と相対強度、590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標のx値、y値を示す。実施例C-5の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

(実施例C-5)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が0.82 : 0.82 : 0.3 : 0.06 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例C-1と同様にして蛍光体Ba_{0.82}Mg_{0.82}Eu_{0.3}Mn_{0.06}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-10に、赤成分のピ

ークの波長と相対強度、590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標のx値、y値を示す。ピーク波長が615—645nmの領域内にある深赤色成分が十分含まれ、かつ、青・緑成分も含まれた幅広いスペクトルが得られており、高い演色性を与え、かつ、色鮮やかな白色発光となっていることがわかる。

(比較例C-8)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、SiO₂のモル比が0.85:0.85:0.3:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例C-1と同様にして蛍光体Ba_{0.85}Mg_{0.85}Eu_{0.3}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-10に、赤成分のピークの波長と相対強度、590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標のx値、y値を示す。実施例C-6の組成においてMnが添加されない、赤色ピークが現れないことがわかる。

(比較例C-9)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が0.88:0.44:0.44:0.2:0.04:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例C-1と同様にして蛍光体Ba_{0.88}Ca_{0.44}Mg_{0.44}Eu_{0.2}Mn_{0.04}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-10に、赤成分のピークの

波長と相対強度、590 nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標の x 値, y 値を示す。結晶中、Ca が Ba に対して半分量も存在すると、赤色成分のピーク波長が 615 nm 未満となってしまう、色鮮やかな白色光を出すことができないことがわかる。

(比較例 C-10)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Ca(NO₃)₂・4H₂Oの水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、Mn(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、Mn(NO₃)₂・6H₂O、SiO₂のモル比が1.144 : 0.216 : 0.48 : 0.01 : 0.15 : 1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 C-1と同様にして白色発光の蛍光体Ba_{1.144}Ca_{0.216}Mg_{0.48}Eu_{0.01}Mn_{0.15}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400 nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-10に、赤成分のピークの波長と相対強度、590 nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標の x 値, y 値を示す。結晶中、Euモル比が0.01と小さいと、赤色成分の強度がやや小さくなることがわかる。

表-10

実施例又は 比較例	蛍光体の化学組成	590nm 以上の ピーク (赤成分の ピーク)		590nm 未満の 最大ピーク		ピーク 群の 半値幅 (nm)	色度座標		Eu の モル比	Mn の モル比	Eu,Mn を除く 2 価,1 価,3 価, 5 価元素の 合計に対する Mg の割合 (モル比)	Ba と Ca の 合計に対する Ca の割合 (モル比)
		波長 (nm)	相対 強度	波長 (nm)	相対 強度		x	y				
実施例C-4	$\text{Ba}_{0.92}\text{Mg}_{0.92}\text{Eu}_{0.1}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$	629	147	521	76	101	0.384	0.33	0.1	0.06	0.5	0
実施例C-5	$\text{Ba}_{0.82}\text{Mg}_{0.82}\text{Eu}_{0.3}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$	637	108	507	72	124	0.373	0.329	0.3	0.06	0.5	0
比較例C-6	$\text{Ba}_{0.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Eu}_{0.1}\text{SiO}_4$	—	0	442	246	119	0.167	0.267	0.1	0	0.5	0
比較例C-7	$\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.4}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	—	0	509	465	73	0.199	0.476	0.2	0	0.22	0.14
比較例C-8	$\text{Ba}_{0.85}\text{Mg}_{0.85}\text{Eu}_{0.3}\text{SiO}_4$	—	0	507	227	118	0.180	0.284	0.3	0	0.5	0
比較例C-9	$\text{Ba}_{0.88}\text{Ca}_{0.44}\text{Mg}_{0.44}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$	600	128	470	100	172	0.356	0.333	0.2	0.04	0.25	0.33
比較例C-10	$\text{Ba}_{1.144}\text{Ca}_{0.216}\text{Mg}_{0.48}\text{Eu}_{0.01}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4$	637	41	429	68	101	0.316	0.177	0.01	0.15	0.26	0.16

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2004年1月16日付けで出願された日本特許出願（特願2004-9768）、2004年1月16日付けで出願された日本特許出願（特願2004-9769）、2004年1月16日付けで出願された日本特許出願（特願2004-9770）に基づいており、その全体が引用により援用される。

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、近紫外～可視領域発光の光源と組み合わせて高効率に発光するディスプレイや照明に供するための高効率赤色発光蛍光体及び白色蛍光体を提供することができる。

請求の範囲

1. 下記一般式〔1〕～〔4〕のいずれか1つの化学組成を有する結晶相を有する蛍光体。



(但し、 M^{1_0} は、2価の元素であって、Ba, Ca, Srからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を85mol%以上含み、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.1以上0.9以下である。 M^{2_0} は、1価、3価、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 M^{3_0} は、SiおよびGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、 Z^0 は、-1価、-2価の元素、H、Nからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 a_0 は0.001 $\leq a_0 \leq 0.6$ 、 b_0 は0 $< b_0 \leq 0.7$ 、 c_0 , d_0 は0 $\leq d_0 / (c_0 + d_0) \leq 0.2$ 、 a_0 , b_0 , c_0 , d_0 は1.8 $\leq (a_0 + b_0 + c_0 + d_0) \leq 2.2$ 、 e_0 , f_0 は0 $\leq f_0 / (e_0 + f_0) \leq 0.035$ 、および3.6 $\leq (e_0 + f_0) \leq 4.4$ を満足する数である。)



(但し、 M^{1_1} は、1価の元素、Eu, Mn, Mgを除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、Ba, Ca, Srの合計が占める割合が40mol%以上であり、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.2以上0.9以下である。 M^{2_1} は、SiおよびGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、 Z^1 は、-1価、-2価の元素、H、Nからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 a_1 は0.001 $\leq a_1 \leq 0.8$ 、 b_1 は0 $< b_1 \leq 0.8$ 、 c_1 , d_1 は0 $< c_1 / (c_1 + d_1) \leq 0.2$ 、 a_1 , b_1

1, c_1 , d_1 は 1. $8 \leq (a_1 + b_1 + c_1 + d_1) \leq 2.2$, e_1 , f_1 は $0 \leq f_1 / (e_1 + f_1) \leq 0.035$, および $3.6 \leq (e_1 + f_1) \leq 4.4$ を満足する数である。)



(但し、 M^{12} は、1 価の元素、E u, M n, M g を除く 2 価の元素、3 価の元素、5 価の元素の群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であって、2 価の元素が占める割合が 80 mol % 以上であり、B a, C a, S r の合計が占める割合が 40 mol % 以上であり、B a と C a の合計に対する C a の割合 (モル比) が 0.2 未満である。 M^{22} は、S i および G e を合計で 90 mol % 以上含む 4 価の元素群を表し、 Z^2 は、-1 価、-2 価の元素、H、N からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。 a_2 は $0.0003 \leq a_2 \leq 0.8$ 、 b_2 は $0 < b_2 \leq 0.8$ 、 c_2 , d_2 は $0 < c_2 / (c_2 + d_2) \leq 0.2$ 、または $0.3 \leq c_2 / (c_2 + d_2) \leq 0.8$ 、 a_2 , b_2 , c_2 , d_2 は $1.8 \leq (a_2 + b_2 + c_2 + d_2) \leq 2.2$ 、 e_2 , f_2 は $0 \leq f_2 / (e_2 + f_2) \leq 0.035$, および $3.6 \leq (e_2 + f_2) \leq 4.4$ を満足する数である。)

2. 前記一般式 [1] の化学組成を有する結晶相を有することを特徴とする蛍光体。

(但し、 M^{10} は、2 価の元素であって、B a, C a, S r からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を 85 mol % 以上含み、B a と C a の合計に対する C a の割合 (モル比) が 0.2 以上 0.8 以下である。 M^{20} は、1 価、3 価、5 価の元素の群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、 M^{30} が S i であり、Z は、-1 価、-2 価の元素、H、N からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。 a_0 は $0.02 < a_0 \leq 0.5$ 、 b_0 は $0 < b_0 \leq 0.7$ 、 c_0 , d_0 は $0 \leq d_0 / (c_0 + d_0) \leq 0.1$ 、 a_0 , b_0 , c_0 , d_0 は $1.9 \leq (a_0 + b_0 + c_0 + d_0) \leq 2.1$ 、 e_0 , f_0 は $0 \leq f_0 / (e_0 + f_0) \leq 0$ 。

0.1、および3.8 ≤ (e₀ + f₀) ≤ 4.2を満足する数である。)

3. 前記一般式〔2〕の化学組成を有する結晶相を有することを特徴とする蛍光体。

(但し、M^{1 1}は、1価の元素、Eu, Mn, Mgを除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、Ba, Ca, Srからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を85mol%以上含み、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.2以上0.8以下である。M^{2 1}がSiであり、Zは、-1価、-2価の元素、H、Nからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。a₁は0.01 < a₁ ≤ 0.5、b₁は0 < b₁ ≤ 0.7、c₁、d₁は0 ≤ d₁ / (c₁ + d₁) ≤ 0.2、a₁, b₁, c₁, d₁は1.9 ≤ (a₁ + b₁ + c₁ + d₁) ≤ 2.1、e₁, f₁は0 ≤ f₁ / (e₁ + f₁) ≤ 0.01、および3.8 ≤ (e₁ + f₁) ≤ 4.2を満足する数である。)

4. 前記一般式〔3〕の化学組成を有する結晶相を有することを特徴とする蛍光体。

(但し、M^{1 2}は、1価の元素、Eu, Mn, Mgを除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、Ba, Ca, Srの合計が占める割合が40mol%以上であり、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.2未満である。M^{2 2}は、SiおよびGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、Zは、-1価、-2価の元素、H、Nからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。a₂は0.01 < a₂ ≤ 0.5、b₂は0 < b₂ ≤ 0.8、c₂, d₂は0 < c₂ / (c₂ + d₂) ≤ 0.2、または0.3 ≤ c₂ / (c₂ + d₂) ≤ 0.7、a₂, b₂, c₂, d₂は1.9 ≤ (a₂ + b₂ + c₂ + d₂) ≤ 2.1、e₂, f₂は0 ≤ f₂ / (e₂ + f₂) ≤ 0.01、および3.8 ≤ (e₂ + f₂) ≤ 4.2を満足する数である。)

5. 請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の蛍光体であって、X線回折測定から得られる特定の結晶相を含むことを特徴とする蛍光体。ここで結晶相は以下の条件を満足するものとする。

(条件)

CuK α のX線源を用いたX線回折測定において回折角(2 θ) 21.30～22.50°の範囲(R0)に回折ピークが観測され、この回折ピークを基準回折ピーク(P0)とし、P0のブラッグ角(θ_0)より導かれる5つの回折角の角度範囲をR1、R2、R3、R4、R5としたとき、これらの範囲内に回折ピークが少なくとも1本存在すること。ただし前記結晶相由来の6本以上の回折ピークのうちの最強回折ピークに対し、P0は回折ピーク高さ比で20%以上の強度を有し、その他の回折ピークは回折ピーク高さ比で9%以上である。ここで一つの角度範囲に回折ピークが2本以上存在するときは強度の大きいピークとする。

$$R1: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 1.015) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 0.985) \}$$

$$R2: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 1.015) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 0.985) \}$$

$$R3: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 1.015) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 0.985) \}$$

$$R4: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 1.015) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 0.985) \}$$

$$R5: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 1.015) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 0.985) \}$$

6. 請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の蛍光体であって、前記結晶相が以下の条件を満足することを特徴とする蛍光体。

(条件)

CuK α のX線源を用いたX線回折測定において回折角(2 θ) 21.30～

22. 50° の範囲 (R0) に回折ピークが観測され、この回折ピークを基準回折ピーク (P0) とし、P0 のブラッグ角 (θ_s) より導かれる5つの回折角の角度範囲をR1、R2、R3、R4、R5としたとき、これらの範囲内に回折ピークが少なくとも1本存在すること。ただしH1相由来の6本以上の回折ピークのうちの最強回折ピークに対し、P0は回折ピーク高さ比で20%以上の強度を有し、その他の回折ピークは回折ピーク高さ比で9%以上である。ここで一つの角度範囲に回折ピークが2本以上存在するときは強度の大きいピークとする。

$$R1: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 0.990) \}$$

$$R2: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 0.990) \}$$

$$R3: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 0.990) \}$$

$$R4: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 0.990) \}$$

$$R5: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 0.990) \}$$

7. Ba、Sr、Ca、Mg からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むアルカリ土類珪酸塩の結晶相を有する蛍光体であって、該結晶相が以下の条件を満足する結晶相であることを特徴とする蛍光体。

(条件)

CuK α のX線源を用いたX線回折測定において回折角 (2θ) 21.30° ~ 22.50° の範囲 (R0) に回折ピークが存在し、この回折ピークを基準回折ピーク (P0) とし、P0 のブラッグ角 (θ_s) より導かれる5つの回折角の角度範囲をR1、R2、R3、R4、R5としたとき、これらの範囲内に回折ピークが少なくとも1本存在すること。ただし前記結晶相由来の6本以上の回折ピークのうちの最強回折ピークに対し、P0は回折ピーク高さ比で20%以上の強度

を有し、その他の回折ピークはピーク高さ比で9%以上である。ここで一つの角度範囲に回折ピークが2本以上存在するときは強度の大きいピークとする。

$$R1: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 0.990) \}$$

$$R2: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 0.990) \}$$

$$R3: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 0.990) \}$$

$$R4: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 0.990) \}$$

$$R5: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 0.990) \}$$

8. 350-430nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、第2の発光体が、請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の蛍光体を含有してなることを特徴とする発光装置。

9. 第1の発光体がレーザーダイオード又は発光ダイオードであることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の発光装置。

10. 請求の範囲第8項または第9項に記載の発光装置を有する照明装置。

11. 請求の範囲第8項または第9項に記載の発光装置を有する画像表示装置。

図 1

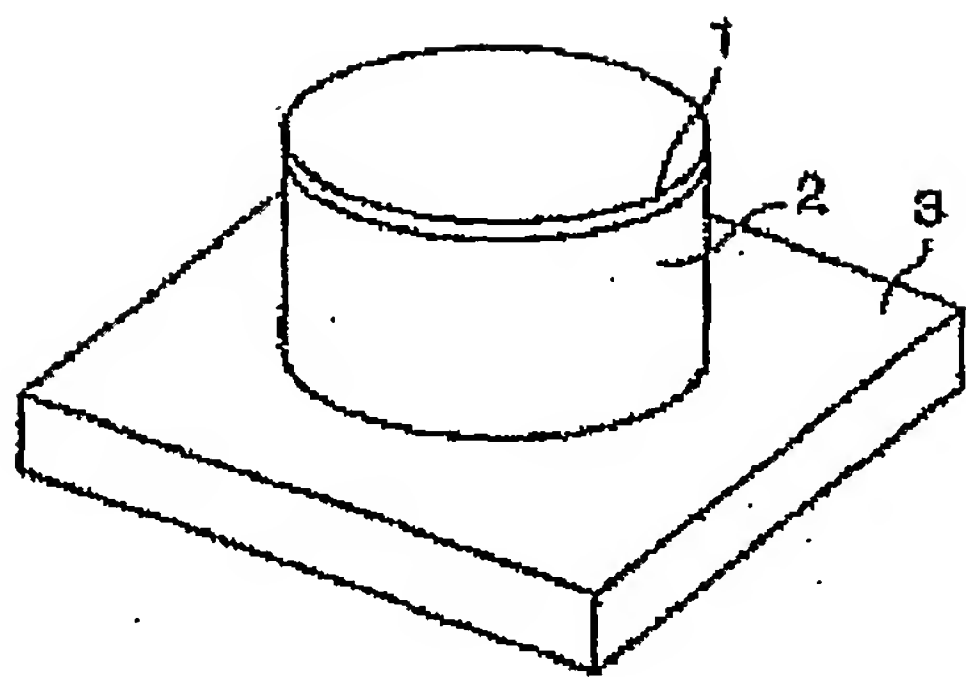


図 2

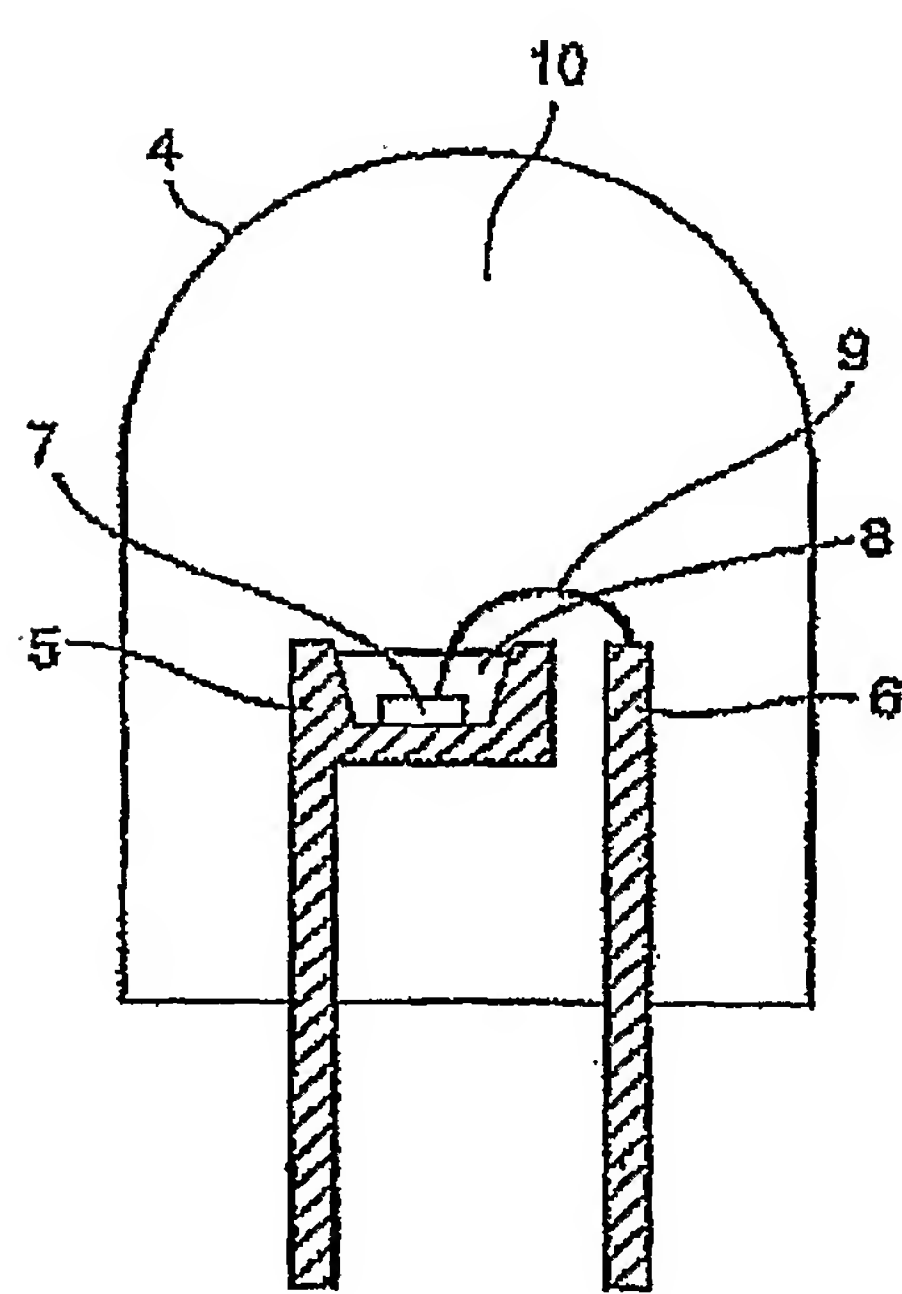


図 3

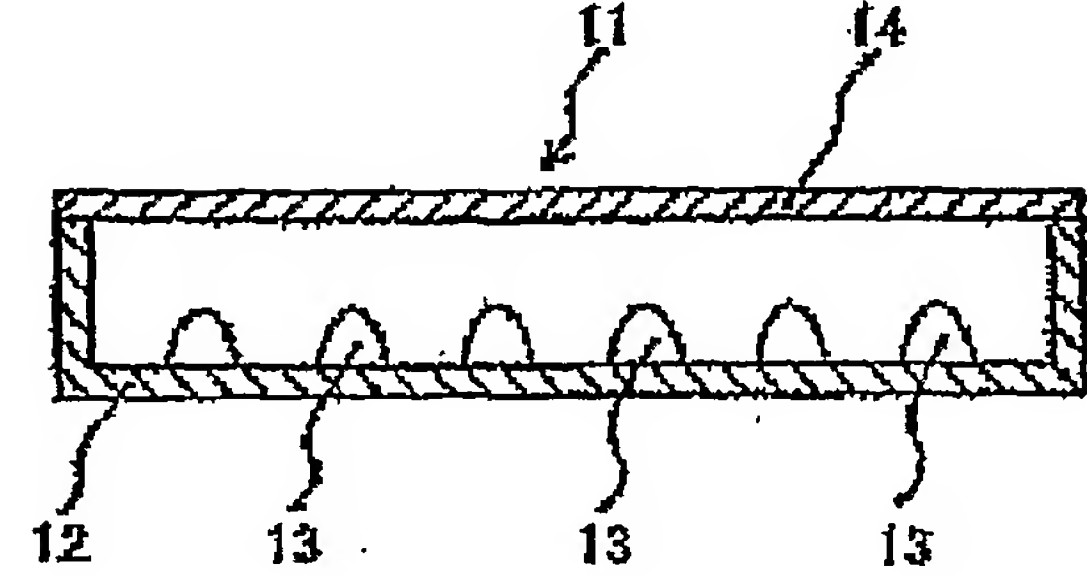


図 4

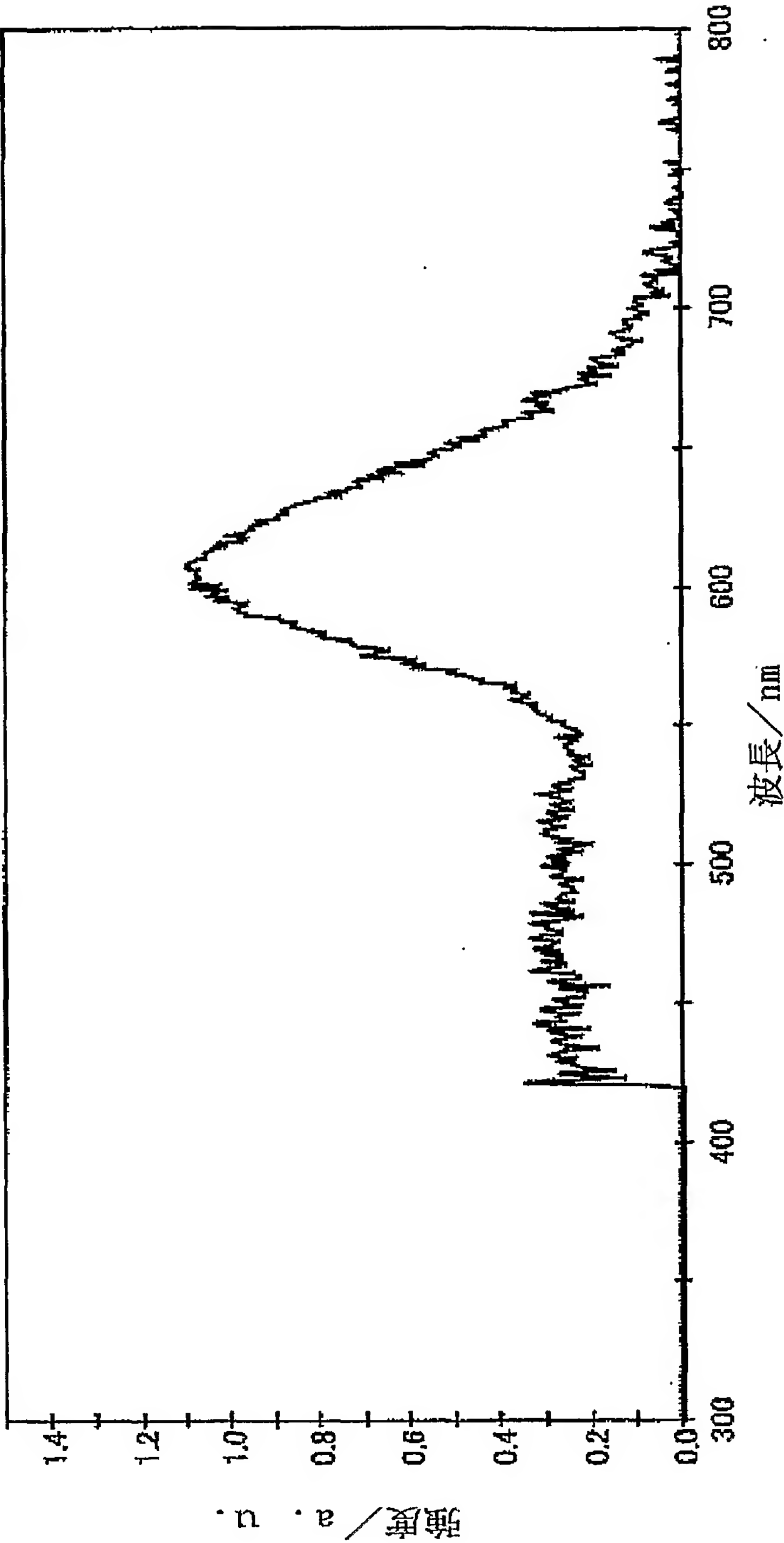


図 5

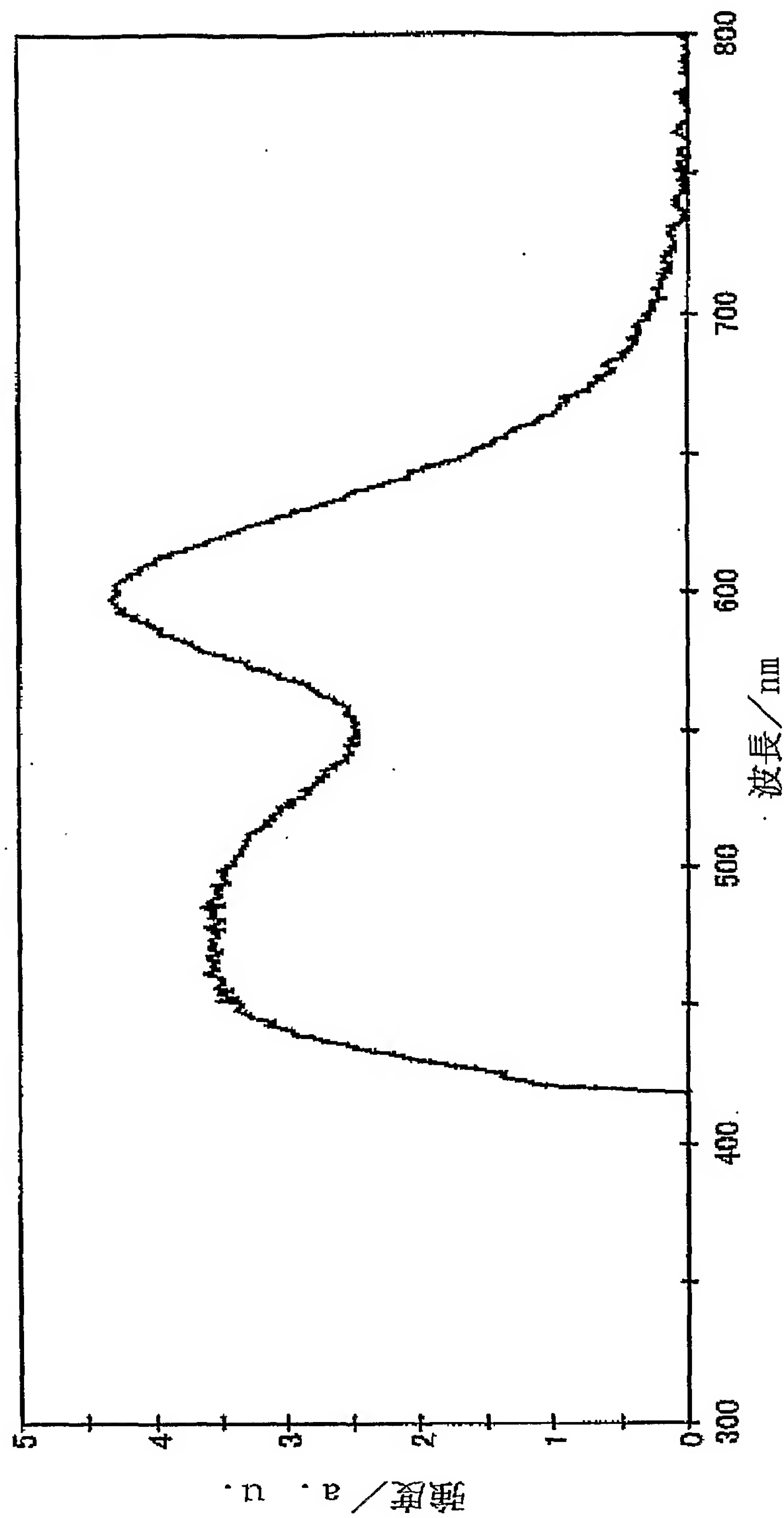


図 6

ピーク群の半値幅＝幅B＋幅C

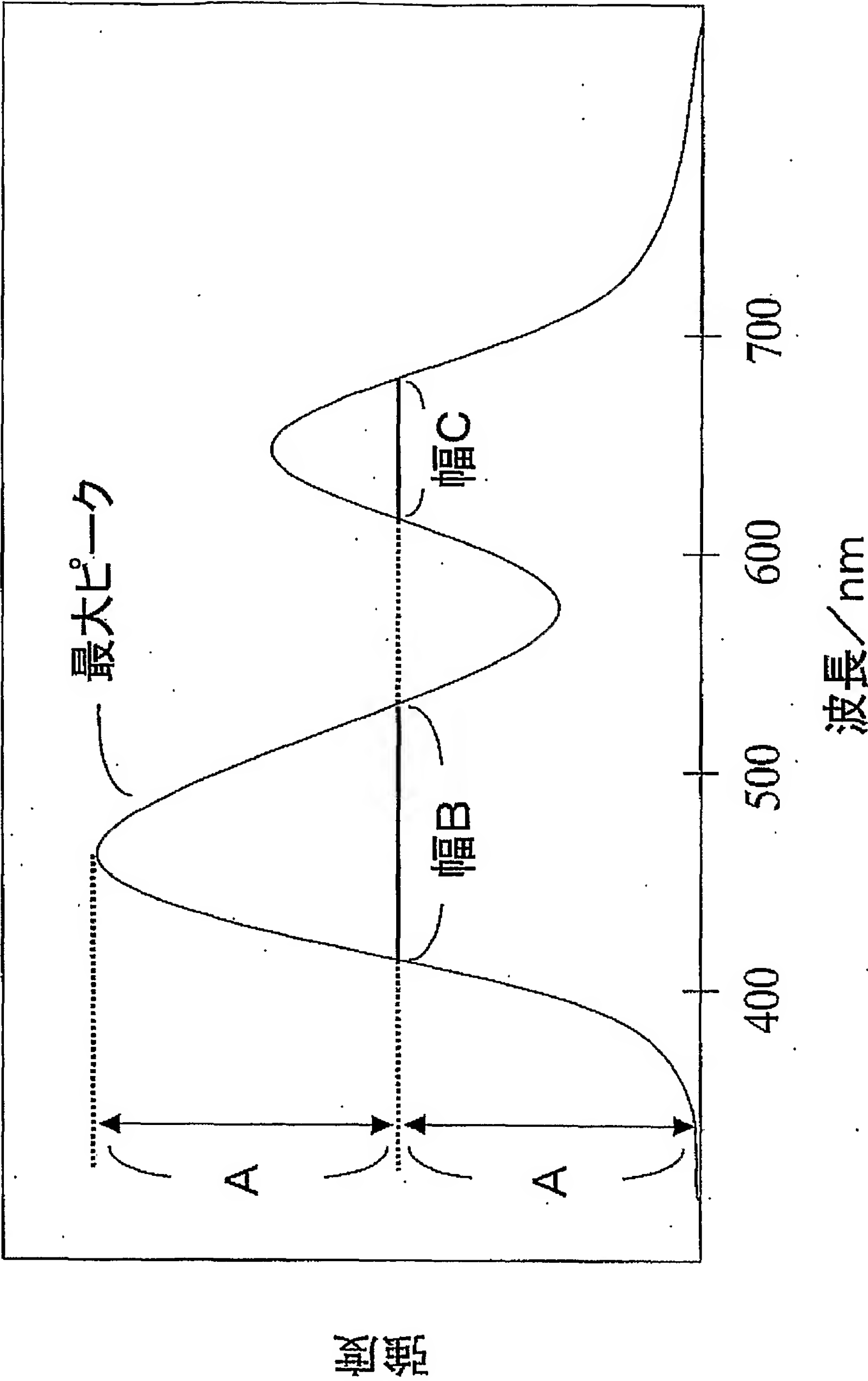


図 7

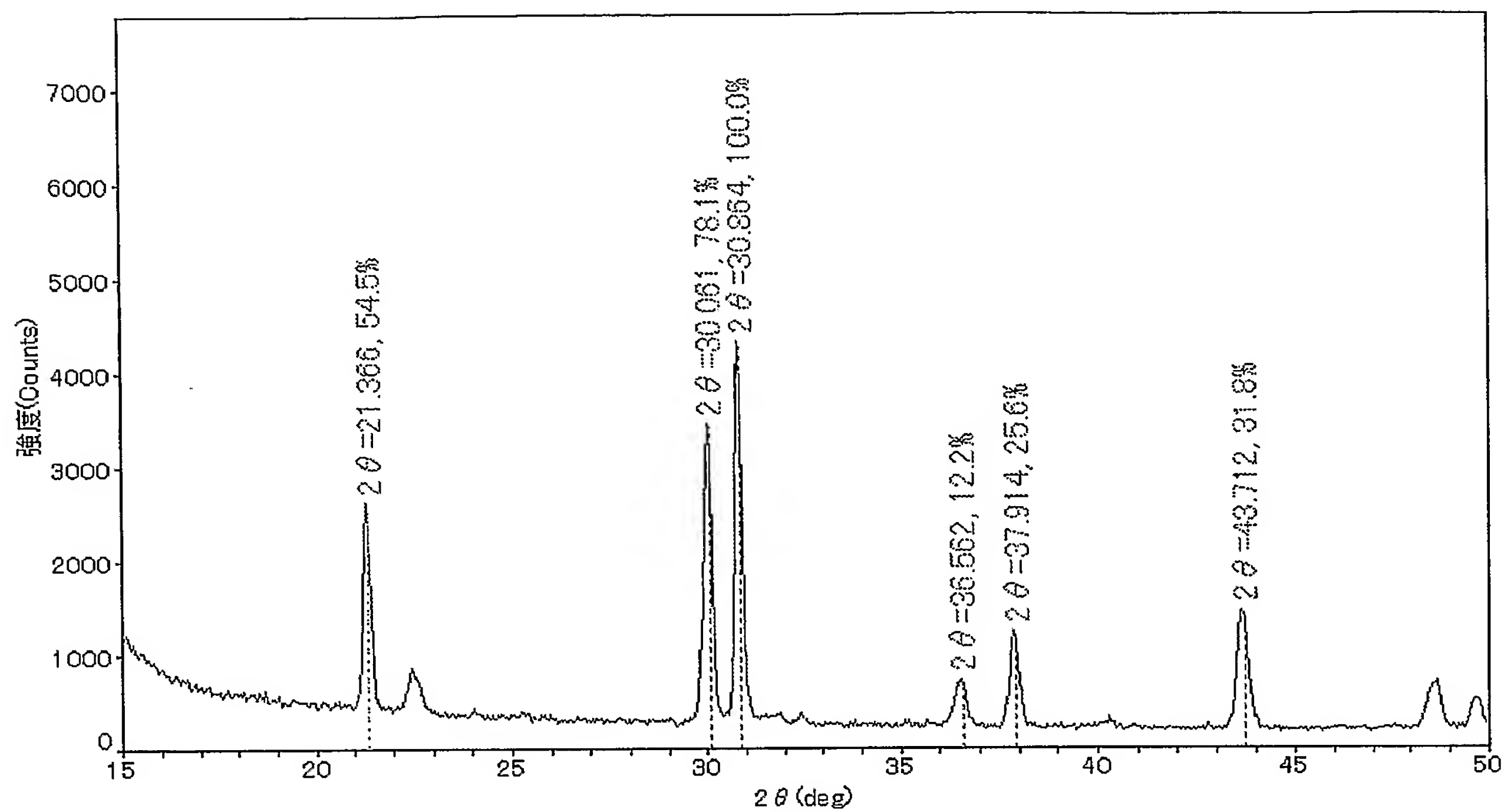


図 8

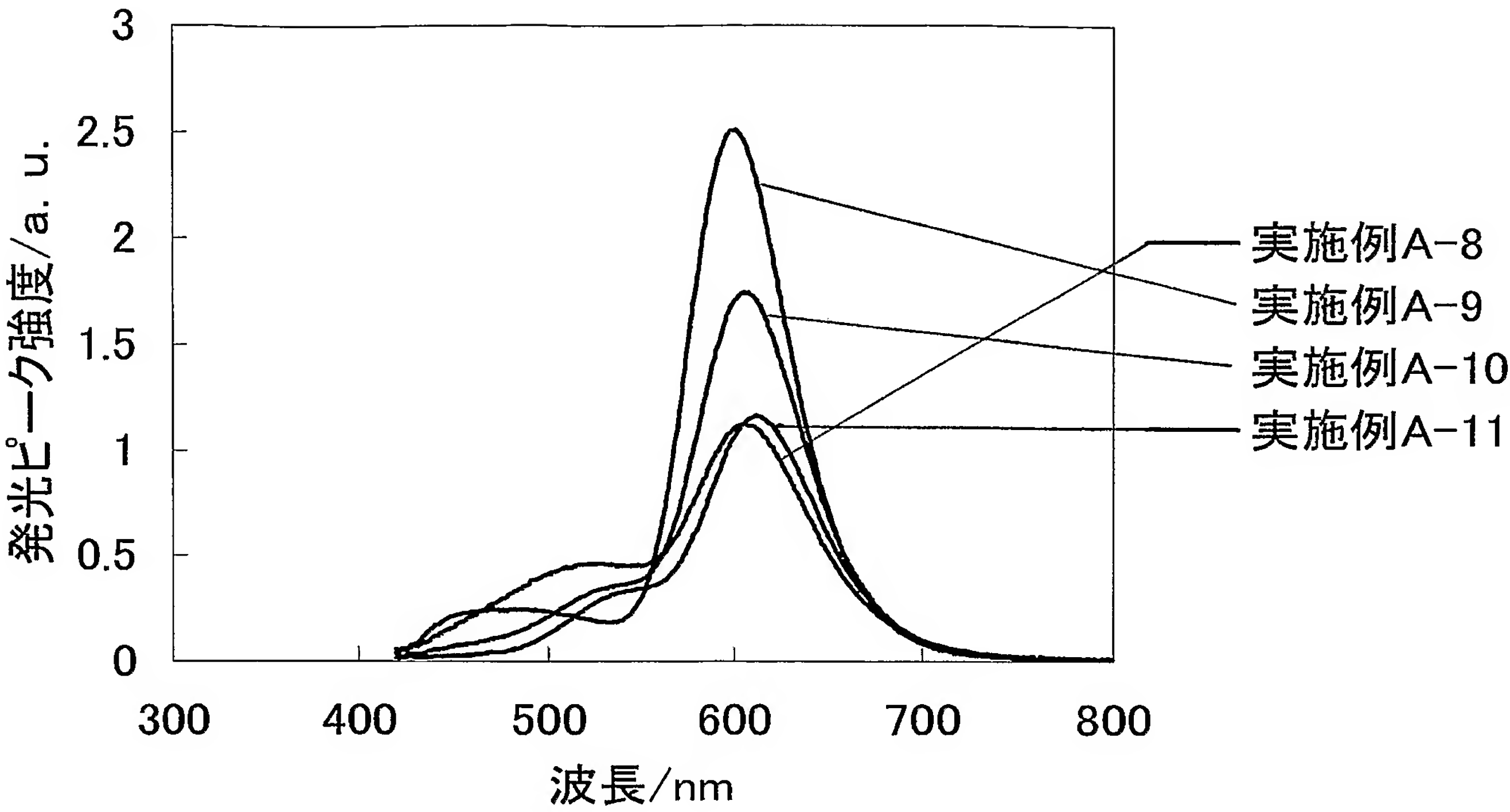


図 9

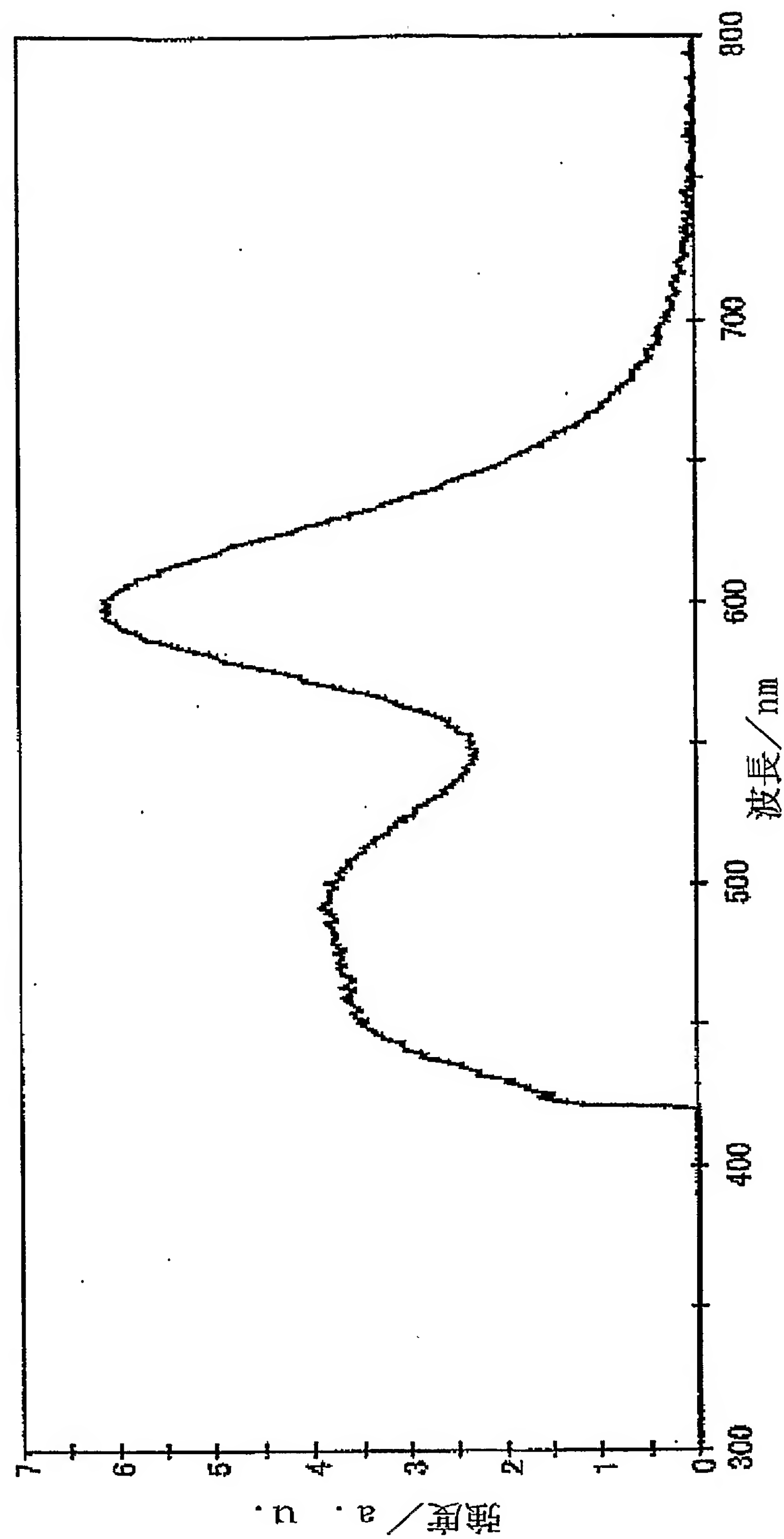


図 10

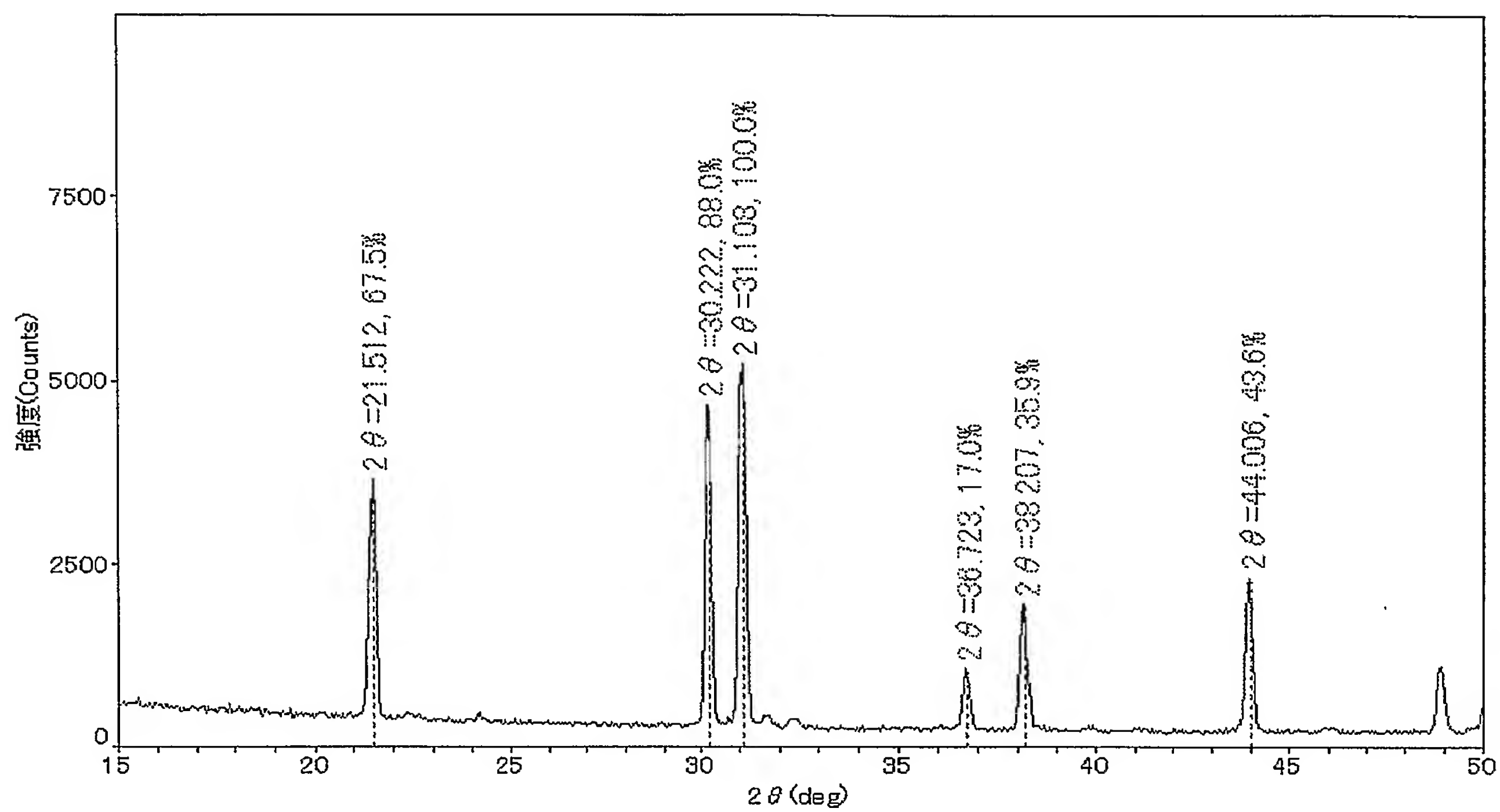


図 1 1

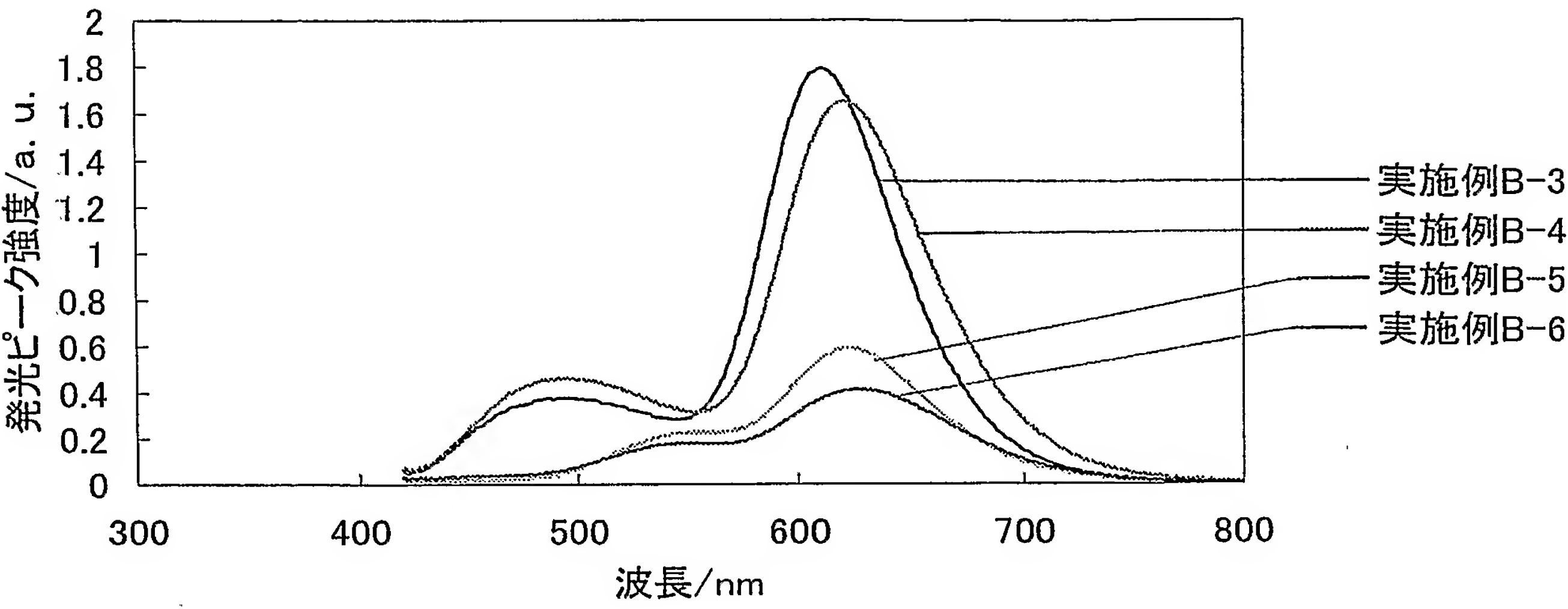


図 1 2

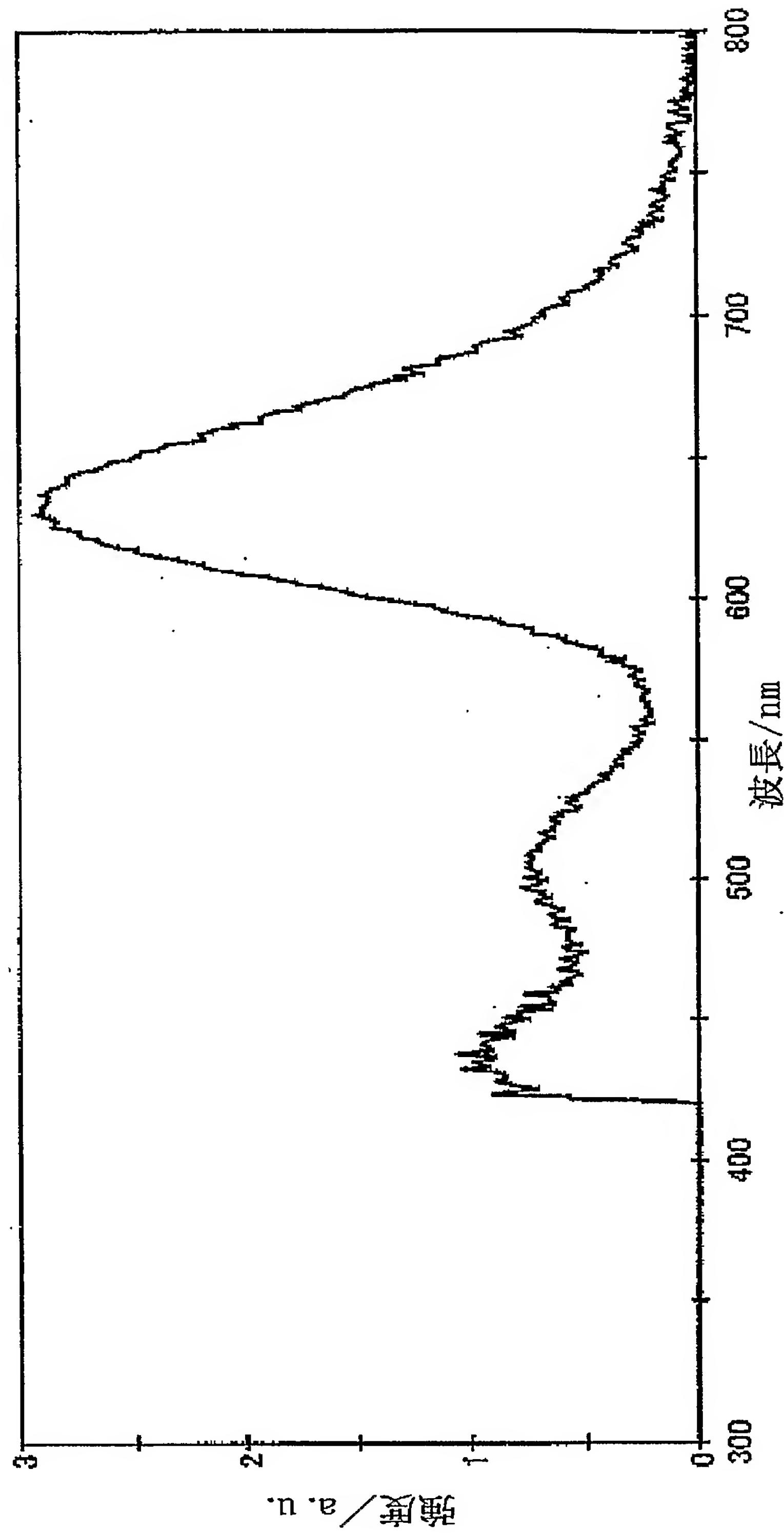
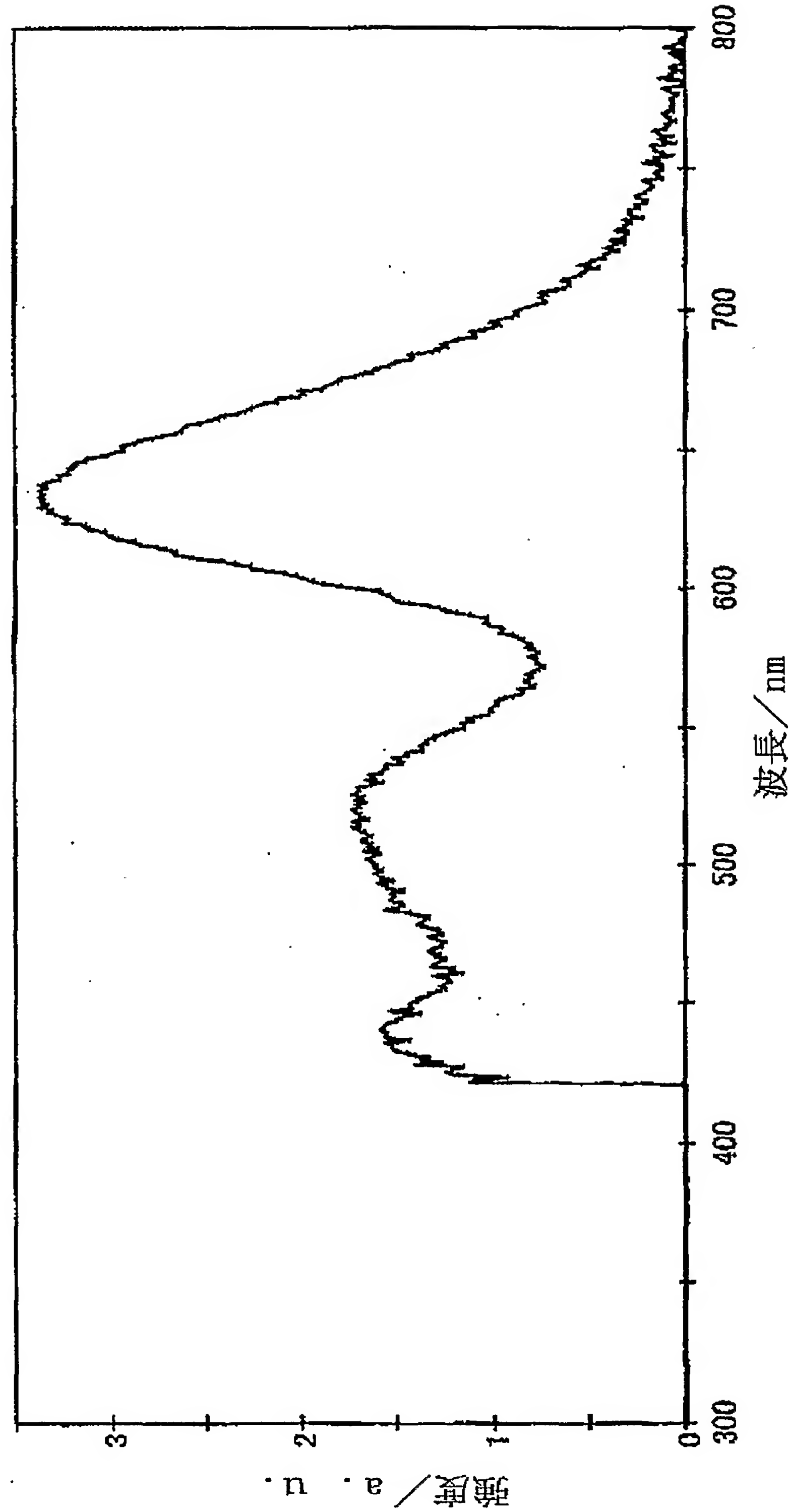


図 1 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09K11/59, 11/08, 11/62, 11/64, 11/66, 11/79, H01L33/00,
H01S5/18, 5/323

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K11/59, 11/08, 11/62, 11/64, 11/66, 11/79, H01L33/00,
H01S5/18, 5/323

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/11214 A1 (PATENT TREUHAND GESELLSCHAFT FUER ELEKTRISCHE GLUEHLAMPEN MBH.), 07 December, 2002 (07.12.02), whole document, especially Claim 12 and examples & JP 2004-505470 A & US 2004/56256 A1 & EP 1305833 A	1-11
X	JP 2004-2512 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), & US 2003/111643 A1 & EP 1321500 A2	1-11
X	JP 2003-313549 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2005 (06.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-261868 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 September, 2003 (19.09.03), (Family: none)	1-11
Y	JP 2004-501512 A (General Electric Co.), 15 January, 2004 (15.01.04), & US 6621211 B & EP 1332520 A & WO 01/89001 A2	1-11
Y	JP 2002-509978 A (Sarnoff Corp.), 02 April, 2002 (02.04.02), & US 6099754 A1 & EP 1070107 A & WO 99/50371 A1	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000726

The phosphors of claims 1-11 are defined in such a manner that those represented by a wide variety of composition formulae are comprehended, for example, most of the constituent elements thereof specified only by a metal valence.

However, only those containing Ba, Ca or Si as a base material are concretely described in the description, and others are not concretely described at all. Further, there is no concrete description with respect to the phosphors containing " M^{20} , M^{11} , M^{12} " of the structural formula appearing in these claims. Consequently, with respect to these claims, only some of the claimed phosphors are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5.

In claims 5 to 7, the crystal phase contained in the phosphor is described in terms of a parameter being an angular scope of five diffraction angles derived from "reference diffraction peak" and "Bragg angle of diffraction peak".

However, in the description, there is no theoretical explanation, etc. as to by what particular means the phosphor having the crystal phase of such an angular scope of diffraction angles can be produced, or as to by what means a crystal phase deviated from the angular scope would result.

Therefore, the invention of the phosphor having the crystal phase of this specified angular scope of diffraction angles cannot be recognized as being fully disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5 nor as fully supported by the description within the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, search has been made focusing on those concretely described as Examples in the description. That is, complete search has been made with respect to phosphors comprising at least one of Ba, Ca and Sr as a base material and comprising Eu and Mn as an activator, and optionally further comprising Zn or Mg as a base material.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09K11/59, 11/08, 11/62, 11/64, 11/66, 11/79, H01L33/00, H01S5/18, 5/323

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09K11/59, 11/08, 11/62, 11/64, 11/66, 11/79, H01L33/00, H01S5/18, 5/323

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/11214 A1 (PATENT TREUHAND GESELLSCHAFT FUER ELEKTRISCHE GLUEHLAM PEN MBH) whole document, especially Claim12 and Examples 2002.02.07 & JP 2004-505470 A & US 2004/56256 A1 & EP 1305833 A	1-11
X	JP 2004-2512 A (住友化学工業株式会社) 2004.01.08 & US 2003/111643 A1 & EP 1321500 A2	1-11
X	JP 2003-313549 A (住友化学工業株式会社) 2003.11.06 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 聖子

4V

9051

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-261868 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003. 09. 19 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2004-501512 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2004. 01. 15 & US 6621211 B & EP 1332520 A & WO 01/89001 A2	1-11
Y	JP 2002-509978 A (サーノフ コーポレーション) 2002. 04. 02 & US 6099754 A1 & EP 1070107 A & WO 99/50371 A1	1-11

請求の範囲1-11に記載の蛍光体は、その構成元素の多くが金属の価数のみで限定されるなど、多種多様の組成式を採るものが含まれるよう記載されている。

しかしながら、明細書中に具体的に開示されているものは、母材としてBa、Ca、Siを含むもののみであり、それ以外のものについては何ら具体的に記載されておらず、また、これらの請求の範囲に記載の構造式中の「M²⁰、M¹¹、M¹²」を含む蛍光体についても何ら具体的に記載がされていない。したがって、これらの請求の範囲については、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、またPCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた蛍光体のごくわずかな部分にすぎない。

請求の範囲5～7では、蛍光体に含まれる結晶相を「基準回折ピーク」、「回折ピークのブラッグ角」から導かれる5つの回折角の角度範囲なるパラメーターを用いて記載している。

しかしながら、そのような回折角の角度範囲の結晶相を有する蛍光体を、具体的にどのような手段を採ることにより製造できるのか、また、どのような手段を採るとその角度範囲から逸脱した結晶相となってしまうのかの理論的な説明等が明細書にはなされていない。

してみると、このような特定の回折角の角度範囲の結晶相を有する蛍光体の発明は、PCT5条の意味で明細書中に十分な開示が為されているものと認めることはできないし、PCT6条の意味において明細書に十分に裏付けられているとすることもできない。

よって、調査は、明細書に具体的に実施例として記載されているものを中心に示した。すなわち、母材としてBa、Ca、Srの1種以上、付活剤としてEu及びMnを含み、母材としてさらにZnまたはMgを含有してもよい蛍光体については、完全な調査を行った。